

**Messung der Mischungsenthalpie
von sieben binären, flüssigen Gemischen
mit einem Verdrängungskalorimeter**

von
Erwin Münsch

1976

**Messung der Mischungsenthalpie
von sieben binären, flüssigen Gemischen
mit einem Verdrängungskalorimeter**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigt von der Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von
Erwin Münsch



Referent: Prof. Dr.-Ing. H.D. Baehr

Korreferent: Prof. Dr. F. Kohler

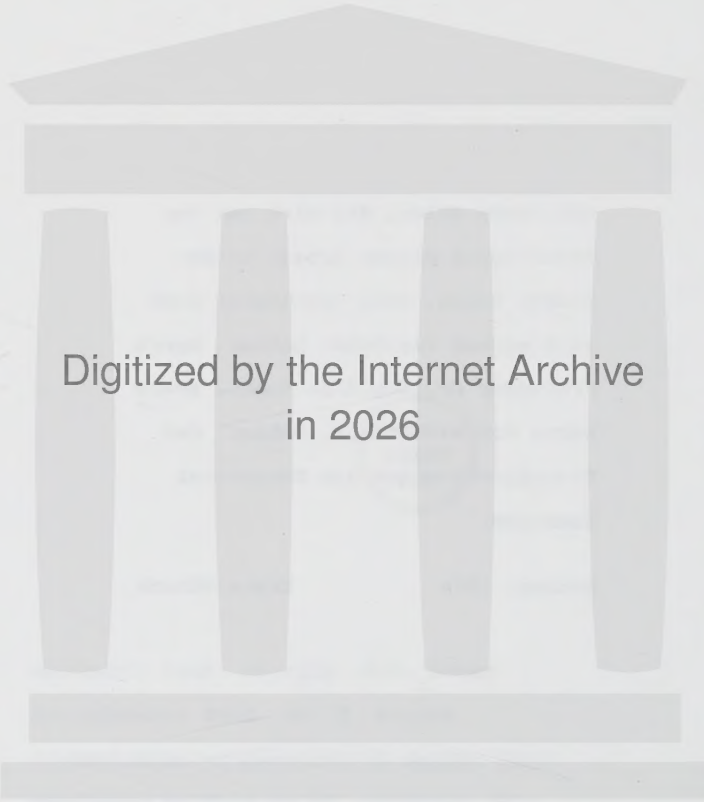
Dissertation eingereicht im August 1976

Mündliche Prüfung am 16. Dezember 1976

Ich danke allen, die mich bei der
Anfertigung dieser Arbeit unter-
stützt haben. Mein besonderer Dank
gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn
Professor Dr.-Ing.H.D. Baehr, sowie
Herrn Professor Dr.F. Kohler, der
freundlicherweise das Korreferat
übernahm.

Bochum, 1976

Erwin Münsch



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546603_0053

Inhaltsverzeichnis

Seite

Formelzeichen	4
1. Einleitung	9
2. Die beim Messen von Mischungsenthalpien auftretenden Probleme und ihre technische Lösung	10
3. Beschreibung des Mischungskalorimeters	16
3.1 Das Mischgefäß	20
3.2 Die Büretten	23
3.3 Der Magnetrührer	23
3.4 Der Heizkreis	25
3.5 Die Temperaturmeßvorrichtung	28
4. Optimierung einer thermistorbestückten Wheatstone-Brücke zur Messung von Temperaturänderungen in einem Kalorimeter	29
4.1 Die Temperaturabhängigkeit von NTC-Widerständen	29
4.2 Linearisierung der Kennlinie	31
4.3 Dimensionierung der Wheatstonebrücke	32
4.4 Bestimmung der maximal zulässigen Speisespannung	36
4.5 Optimierung der Brücke und Auswahl der günstigsten Thermistoren	38
5. Versuchsdurchführung und Auswertung	41
5.1 Messung positiver Mischungsenthalpien	41
5.2 Energiebilanz	46
5.3 Partielle Mischungsenthalpien	57
5.4 Ermittlung der partiellen Mischungsenthalpien bei unendlicher Verdünnung	58
5.5 Das Messen negativer Mischungsenthalpien	59
6. Fehlerrechnung	64
6.1 Bestimmung der Stoffmengen	66

	Seite
6.2 Bestimmung der Energie W_j	67
6.3 Bestimmung der Energie Q_j	70
6.4 Fehler der molaren Mischungsenthalpie	71
6.4.1 Systematischer Fehler	71
6.4.2 Mittlerer zufälliger Fehler	73
6.5 Fehler des Stoffmengengehaltes	74
6.6 Gesamtfehler und Reproduzierbarkeit der $\bar{H}^E(x)$ -Daten	75
6.7 Grenzen der Fehlerrechnung	79
7. Mathematische Darstellung von Exzeßfunktionen binärer Gemische	83
7.1 Kriterien zur mathematischen Beschreibung von Exzeßfunktionen	83
7.2 Ausgleichsrechnung für Exzeßfunktionen	86
7.3 Ermittlung der Randwerte der partiellen Exzeßfunktionen	91
7.4 Eine zweckmäßige Umformung des Redlich-Kister-Ansatzes	93
8. Meßergebnisse	97
8.1 Die Meßsubstanzen	97
8.2 Meßwerte - Ausgleichskurven und Vergleich mit Meßwerten anderer Autoren	99
8.2.1 Das Gemisch Benzol-n-Heptan bei 298,15 K	100
8.2.2 Das Gemisch Benzol-1,2-Dichloräthan bei 293,15 K	104
8.2.3 Das Gemisch Benzol-1,2-Dichloräthan bei 298,15 K	107
8.2.4 Das Gemisch Benzol-1,2-Dichloräthan bei 318,15 K	110
8.2.5 Das Gemisch 2-Methylnaphthalin-1-Methylnaphthalin bei 318,15 K	113
8.2.6 Das Gemisch Toluol-Chlorbenzol bei 298,15 K	115

	Seite
8.2.7 Das Gemisch Chlorbenzol-Äthylbenzol bei 298,15 K	119
9. Ermittlung der Mischungsenthalpie der Flüssigphase aus Daten für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht	121
9.1 Theoretische Grundlagen	121
9.1.1 Erstes Verfahren	121
9.1.2 Zweites Verfahren	123
9.1.3 Theoretischer Zusammenhang zwischen beiden Verfahren	127
9.2 Anwendung auf binäre Gemische	128
9.3 Realgaskorrektur	131
9.4 Vergleich der beiden Verfahren	132
9.5 Das Gemisch Benzol-n-Heptan	132
9.6 Das Gemisch Benzol-1,2-Dichloräthan	137
10. Zusammenfassung	142
<u>Anhang</u>	144
Mathematischer Zusammenhang zwischen dem Redlich-Kister-Ansatz und dem Ansatz (7.12) zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit von Exzeßfunktionen binärer Gemische	
Literaturverzeichnis	146

Formelzeichen

1. Thermodynamische Größen

B_i	2. Virialkoeffizient der reinen Komponente i
C_K	(isobare) Wärmekapazität des Kalorimeters (Mischgefäßes)
c_p	spezifische, isobare Wärmekapazität
$\bar{C}_p$	molare, isobare Wärmekapazität
E_{pot}	potentielle Energie
$\bar{E}_{\text{pot}}$	molare, potentielle Energie
$\bar{F}$	beliebige, molare Zustandsgröße
f_A	partielle Größe von $\bar{F}$ der Komponente A
f_{AB}	partielle Größe von $\bar{F}$ der Komponente A bei unendlicher Verdünnung in B ($x_B=1$)
$\bar{G}$	molare, freie Enthalpie (Gibbsche Energie)
H	Enthalpie
$\bar{H}$	molare Enthalpie
$\bar{H}_i$	molare Enthalpie der reinen Komponente i
$\bar{H}_i^V$	molare Verdampfungsenthalpie der reinen Komponente i bei der Gemischtemperatur T
h_i	partielle, molare Enthalpie der Komponente i
k	Wärmedurchgangszahl
M	Molmasse
n	Stoffmenge
$\dot{n}$	Stoffstrom
P	Leistung
P_m	mechanische Leistung
P_e	elektrische Leistung
p	Druck

P_i	Partialdruck der Komponente i in der Dampfphase
P_{i0}	Sättigungsdampfdruck der reinen Komponente i bei der Gemischtemperatur T
Q	charakteristische Energie (siehe Energiebilanz)
$\dot{Q}$	Wärmestrom
q	Energieverhältnis
R	allgemeine Gaskonstante
r_i	Realgaskorrektur des Gleichgewichtsaktivitätskoeffizienten der Komponente i
$\bar{S}$	molare Entropie
s_i	partielle, molare Entropie der Komponente i
T	thermodynamische Temperatur
U	innere Energie
$\bar{U}$	molare, innere Energie
$\bar{U}_i$	molare, innere Energie der reinen Komponente i
$\bar{V}$	Molvolumen
$\bar{V}_i$	Molvolumen der reinen Komponente i
$\bar{V}_i^V$	molares Umwandlungsvolumen (bei Verdampfung) der reinen Komponente i bei der Gemischtemperatur T
v_i	partielles Molvolumen der Komponente i
W	Arbeit
w	Energieverhältnis
x	Stoffmengengehalt in der Flüssigphase (speziell der Komponente B)
y	Stoffmengengehalt in der Dampfphase
α	thermischer Volumenausdehnungskoeffizient
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i im Phasengleichgewicht
μ_i	chemisches Potential der Komponente i

ρ	Dichte
$\theta_{\ddot{u}}$	Übertemperatur (gegenüber definierter Umgebung)

Tiefgestellte Indizes

A	adiabates Mischen
A	vorgelegte Komponente A
B	zugemischte Komponente B
BA	Unendliche Verdünnung von B mit A
E	Eichversuch
i	Komponente i (Indexgrenze m)
i	i-ter Vorlegeschritt von Komponente A (Indexgrenze m)
j	j-tes Zumischen von Komponente B (Indexgrenze n)
j	konstante Zusammensetzung der Flüssig- oder Dampfphase (bei Phasengleichgewicht)
K	Kalorimeter (Mischgefäß)
M	Mischungsversuch
M	Meßwert
n	Indexgrenze von j
R	Rechenwert
T	Thermistor
1,2	Komponenten 1,2
O	reine Komponente

Hochgestellte Indizes

d	dampfförmig, Dampfphase
E	Exzeßfunktion (der Flüssigphase, wenn nicht präzisiert)
f	flüssig, Flüssigphase

2. Übrige Größen

A	Konstante der Thermistorkennlinie
A_i	Konstanten des Wilson ($\bar{G}^E$)-Ansatzes oder des Redlich-Kister-Ansatzes (Indexgrenze N-1)
B	Konstante der Thermistorkennlinie (B-Wert)
B_i	Konstanten des Wilson ($\bar{H}^E$)-Ansatzes oder des Ansatzes (7.12) [Indexgrenze N-1]
F	Querschnittsfläche des Mischgefäßes
f	relativer Fehler
f_G	relativer Gesamtfehler
f_H	relativer Fehler der Mischungsenthalpie
f_Q	relativer Fehler der Energie Q
f_R	Reproduzierbarkeit der Mischungsenthalpiekurven
f_W	relativer Fehler der Arbeit W
f_x	Fehleranteil infolge Unsicherheit des Stoffmengen- gehaltes
g	Erdbeschleunigung
I	elektrischer Strom
m	} Widerstandsverhältnisse der Brückenschaltung
n	
p	
r	
P	Leistung
R	elektrischer Widerstand
R_A	Abgriff am Spannungsteiler
R_B	Ballastwiderstand
R_E	Eingangswiderstand
R_F	Festwiderstand

R_G	Gesamtwiderstand einer Kombination von Thermistoren mit parallel geschaltetem Festwiderstand
R_I	Innenwiderstand
R_L	Lastwiderstand
R_Q	Quellwiderstand
R_O	rechnerische Widerstandskonstante
U	elektrische Spannung
U_B	Speisespannung
U_D	Diagonalspannung
z	Zeit
z_E	Heizzeit im Eichversuch
z_M	Heizzeit im Mischungsversuch
α	Widerstandsverhältnis
β	Parameter der Brückenschaltung
γ	Kalorimeterkonstante
δ	Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes
v	Leistungsverhältnis
v	Anzahl der Heizimpulse

Tiefgestellte Indizes

H	Heizung
s	systematisch
T	Thermistoren
w	im Wendepunkt der Widerstand-Temperatur-Kennlinie
z	zufällig
2,3,4	Brückenwiderstände

1. Einleitung

Vom Ausschuß "Thermische Zerlegung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen" der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im VDI sowie von der "Europäischen Föderation für Chemieingenieurwesen" wurden dreizehn volllösliche, annähernd ideale Zweistoffgemische als Testgemische für die Untersuchung der Trennwirkung von Rektifizierapparaten ausgewählt (1967). Sämtliche thermodynamischen Stoffwerte der reinen Komponenten wie der Gemische werden in europäischem Rahmen untersucht. In diesem Zusammenhang interessiert auch die Mischungsenthalpie als Folge der zwischenmolekularen Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung ist naturgemäß dort am größten, wo die Molekülabstände bei gleichzeitig hoher Beweglichkeit der Moleküle klein sind, also in den fluiden Phasen hoher Dichte, speziell in der flüssigen Phase.

Der Begriff der Mischungsenthalpie ist eng verknüpft mit dem Begriff des idealen Gemisches. Bei vorgegebenem Zustand (Temperatur T , Druck p , Stoffmengenanteile x_i) läßt sich die molare Enthalpie $\bar{H}^{id}(T, p, x_i)$ eines idealen Gemisches aus den molaren Enthalpien $\bar{H}_i(T, p)$ der reinen Komponenten i vom jeweiligen Zustand T, p leicht berechnen:

$$\bar{H}^{id}(T, p, x_i) = \sum_i x_i \cdot \bar{H}_i(T, p)$$

Unter der molaren Mischungsenthalpie eines Gemisches versteht man die Differenz zwischen der molaren Enthalpie des Gemisches und derjenigen eines idealen Gemisches vom gleichen Zustand:

$$\bar{H}^E(T, p, x_i) \equiv \bar{H}(T, p, x_i) - \bar{H}^{id}(T, p, x_i)$$

Das Messen der Mischungsenthalpie erfordert empfindliche Spezialkalorimeter, die inzwischen auch von der Industrie angeboten werden. Unbefriedigend ist dabei, daß sich die verschiedenen Kalorimetertypen bezüglich Genauigkeit und Handhabung

nur sehr schwer miteinander vergleichen lassen, weil bisher nur Vergleichsmessungen, aber keine detaillierten Fehlerrechnungen veröffentlicht worden sind. Daher wurde eigens für diese Untersuchung ein Kalorimeter konstruiert und eine ausführliche Fehlerrechnung durchgeführt.

Für die mathematische Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit von Exzeßfunktionen gibt es viele Ansätze. Daher wurde auch zu klären versucht, welche Ansätze besonders geeignet sind, den verschiedenen Anforderungen nach thermodynamisch konsistenter Wiedergabe der Meßwerte einerseits und einfacher Handhabung andererseits zu genügen.

Neben der direkten Messung besteht auch die Möglichkeit, die Mischungsenthalpie flüssiger Phasen aus anderen thermodynamischen Meßwerten zu berechnen, insbesondere aus Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtsdaten. Die Antwort auf die Frage, inwieweit das direkte Messen der Mischungsenthalpie ersetzt werden kann, war ein weiteres Ziel dieser Untersuchung. Dabei wurden besonders rationelle Rechenverfahren theoretisch abgeleitet und an Beispielen erprobt.

2. Die beim Messen von Mischungsenthalpien auftretenden Probleme und ihre technische Lösung

Zum Messen von Mischungsenthalpien finden Methoden der Reaktionskalorimetrie Anwendung. Die Mischungskalorimeter unterscheiden sich jedoch von den Reaktionskalorimetern in der konstruktiven Ausführung, welche einerseits vom gewählten kalorimetrischen Verfahren und andererseits vom Aggregatzustand der Gemischpartner abhängt. Das Messen der Mischungsenthalpien von Gasen, Feststofflösungen, Schmelzen oder Flüssigkeiten führt jeweils zu besonderen Kalorimeterkonstruktionen. Im folgenden wird nur auf die beim Vermischen von Flüssigkeiten auftretenden kalorimetrischen Probleme eingegangen.

Mischungsenthalpien von binären Flüssigkeitsgemischen wurden gemessen zwischen -45 kJ/mol (Allylisothiozyanat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{NS}/$ Piperidin, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$) und $+3 \text{ kJ/mol}$ (Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2/\text{Toluol}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) [1]. Die Mischungsenthalpien der meisten Nichtelektrolytlösungen liegen jedoch betragsmäßig unter 1 kJ/mol und damit weit unter den Verdampfungsenthalpien. Zur Vermeidung von Meßfehlern muß daher dafür gesorgt werden, daß beim Vermischen der beiden Gemischpartner keine Dampfphase vorhanden ist oder entsteht. Des weiteren muß die beim Vermischen der Flüssigkeiten auftretende Änderung des Molvolumens berücksichtigt werden. Die Mischungsvolumina von Nichtelektrolytlösungen liegen im allgemeinen in den Grenzen von $\pm 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Bei anfänglich fehlender Dampfphase würde in einer geschlossenen Mischkammer mit starren Wänden im Falle negativen Mischungsvolumens beim Vermischen eine Dampfphase entstehen, im Falle positiven Mischungsvolumens durch die Behinderung der Expansion eine Druckerhöhung auftreten, die einige bar betragen kann. Der durch den Druckanstieg entstehende Fehler in der Bestimmung der Mischungsenthalpie kann einige J/mol betragen. Die Druckänderungen können jedoch auch zu Undichtigkeiten der Mischkammer oder, wenn sie aus zerbrechlichem Material besteht, zu ihrer Zerstörung führen. Da die Meßflüssigkeiten so rein wie möglich sein sollen und damit entsprechend teuer sind, ist man auch bestrebt, mit möglichst kleinen Substanzmengen auszukommen.

Mischungskalorimeter, welche diesen Anforderungen genügen, sind die Batchkalorimeter nach E. Calvet [2, (1945)]. Dabei wird eine der beiden zu mischenden Flüssigkeiten in eine Glasampulle eingeschmolzen. Durch Zerschneiden der Ampulle mittels einer geeigneten Vorrichtung wird das Vermischen der beiden Flüssigkeiten erreicht. Als beweglicher Kolben in dem volumenkonstanten Mischgefäß dient Quecksilber, welches durch ein Überlaufrohr am Boden des Mischgefäßes zu- oder abfließen kann. Die Bestimmung der Konzentration erfolgt durch Wägen der Meßflüssigkeiten. Ein Nachteil des Kalorimeters von Calvet war das Fehlen eines Rührers, welcher zum schnellen

Ablauf der Mischungsreaktion unentbehrlich ist, insbesondere wenn sich die Flüssigkeiten wegen hoher Viskosität und gleicher Dichte nur langsam von selbst vermischen. Ein weiterer Nachteil der Batchkalorimeter ist das notwendige Ausbauen der Mischkammer aus dem Thermostaten nach jedem Versuch und das erneute Thermostatisieren der Mischkammer vor dem nächsten Versuch. Auf diese Weise kann die Ermittlung eines einzigen Meßpunktes zwei bis drei Tage dauern.

Der Wunsch nach einer rationellen Arbeitsweise führte zur Entwicklung der Verdünnungskalorimeter, wobei die eine Flüssigkeit in die Mischkammer variablen Volumens vorgelegt und die andere Flüssigkeit durch eine Zuleitung in Schritten zugegeben wird (Inkrement-Methode), bis ein Volumenverhältnis von etwa 1:1 erreicht ist. Auf diese Weise kann eine Isotherme über den ganzen Konzentrationsbereich in zwei Durchgängen ermittelt werden, was zwei bis vier Tage dauert. Als beweglicher Kolben dient ein mechanischer Kolben [3, (1961)] oder Quecksilber (Verdrängungskalorimeter) [4, (1969)]. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt volumetrisch. Dichtewerte der reinen Meßflüssigkeiten müssen also bekannt sein oder gemessen werden. Der Vorteil der rationellen Arbeitsweise wird durch den Nachteil erkaufte, daß man nicht mehr die integrale Mischungsenthalpie mißt, sondern nur noch die Differenz der Mischungsenthalpien von zwei benachbarten Konzentrationen. Um eine vergleichbare Genauigkeit wie beim Batchkalorimeter zu erzielen, müssen also sämtliche Meßgrößen um ein Mehrfaches genauer bestimmt werden können. Die Meßfehler pflanzen sich vom ersten Meßpunkt an in alle folgenden Punkte fort.

Beim Titrationsskalorimeter [5, (1969)] wird die zweite Flüssigkeit nicht schrittweise, sondern kontinuierlich zur ersten zugegeben. Man erhält als Meßergebnis eine kontinuierliche Kurve bis zur Volumenkonzentration von etwa 50%. Der eigentliche Versuch dauert nur etwa 20 Minuten. Dieses

Verfahren erfordert das Einhalten isothermer Bedingungen im Mischgefäß, also vollständige Kompensation der Mischungsenthalpie zu jedem Zeitpunkt mittels Joule-Effekt oder Peltier-Effekt. Da jedoch das Vermischen der Flüssigkeiten Zeit erfordert, hängt die Kompensationsleistung zeitlich stets hinter der Konzentration her. Dazu kommt, daß die Auswertung der Meßdaten und das Erfassen von Meßfehlern sehr kompliziert sind, wodurch der Vorteil des schnellen Versuchesablaufes wieder weitgehend aufgehoben wird. Aus diesen Gründen dürfte das Titrationskalorimeter zur Bestimmung von Mischungsenthalpien keine Zukunft haben. Beim Titrationskalorimeter mit Überlauf fließt nicht nur Flüssigkeit kontinuierlich dem Mischgefäß zu, sondern es fließt ein etwa gleich großer Volumenstrom kontinuierlich aus dem Mischgefäß ab, so daß die Substanzmenge der vorgelegten Flüssigkeit im Mischgefäß ständig abnimmt. Das Volumen des Mischgefäßes bleibt also konstant, wodurch die Konstruktion vereinfacht wird. Ein solches Titrationskalorimeter entspricht in der Arbeitsweise schon fast einem Flußkalorimeter.

Beim Flußkalorimeter strömen die beiden zu mischenden Flüssigkeiten kontinuierlich in das Mischrohr, aus dem die Mischung ebenso kontinuierlich wieder abströmt, wobei ein bei der Mischung auftretender Volumeneffekt sich nur in einer geringen Änderung der Abströmgeschwindigkeit bemerkbar macht. Bei den bisher gebauten Flußkalorimetern wurde das Vermischen der Flüssigkeiten nicht durch einen Rührer, sondern durch Strömungshindernisse und Umlenken der Strömung begünstigt, was aber unter Umständen nicht ausreicht, insbesondere, wenn das Mischrohr kurz ist und zähe Flüssigkeiten verwendet werden. Der Vorteil des Flußkalorimeters besteht in der vergleichsweise einfachen und zuverlässigen Konstruktion. Auf das unerwünschte Kontaktmedium Quecksilber kann verzichtet werden. Und da man Zeit hat, den stationären Betriebszustand abzuwarten, läßt sich die zur Kompensation der Mischungsenthalpie notwendige Heiz- oder Kühlleistung sehr

genau einstellen. Flußkalorimeter zur Bestimmung von Mischungsenthalpien wurden schon früh entwickelt [6,(1931)], kamen aber wenig zur Anwendung, weil zur Ermittlung eines einzigen Meßpunktes einige Liter Meßsubstanz benötigt wurden.

Erst durch die Miniaturisierung kamen die Vorzüge des Flußkalorimeters voll zur Geltung [7,(1967)]. Durch die Verwendung einer mit einem Synchronmotor betriebenen Kolbenbürette konnten die Volumenströme auf 3 bis 30 cm³/h verringert werden. Eine kontinuierliche Veränderung der Volumenströme wird mit drehzahlgesteuerten Peristaltik-Mikropumpen erreicht [8,(1969);9,(1969)]. Ein großer Nachteil der nach dem Verdrängungsprinzip arbeitenden Pumpen besteht darin, daß als variabler Hubraum ein elastischer Schlauch (im allgemeinen aus Silikongummi) dient. Das bedeutet, daß man auch für aggressive Flüssigkeiten stets ein geeignetes elastisches Material benötigt, wodurch der Einsatz der Pumpen unter Umständen unmöglich wird [10]. Des weiteren müssen an die Pumpen höchste Anforderungen gestellt werden wie Konstanz des Volumenstroms, Pulsfreiheit der Strömung sowie Unabhängigkeit des Volumenstroms von Schwankungen des Gegendrucks. Daher können nur entgaste Flüssigkeiten verwendet werden. Weil der Volumenstrom bei konstanter Pumpendrehzahl nicht unabhängig von der Viskosität des Fördermediums ist, muß zur genauen Konzentrationsbestimmung der Volumenstrom für jede Flüssigkeit neu gemessen werden, was durch Messen der zum Füllen eines Meßbehälters notwendigen Zeit erfolgt.

Eine technisch interessante Weiterentwicklung des Flußkalorimeters wurde von P. Picker [11,(1974); 12,(1975)] vorgenommen. Dabei werden die Achswinkel von zwei Axialkolbenpumpen bei konstanter Pumpendrehzahl so verstellt, daß der Volumenstrom in der einen Pumpe um denselben Betrag zunimmt, wie der Volumenstrom in der anderen Pumpe abnimmt. Dadurch kann bei konstantem Gesamtvolumenstrom die Volumenkonzentration kontinuierlich zwischen 0 und 1 verändert

werden. Der Achswinkel, der in einer linearen Beziehung zur Volumenkonzentration steht, wird mechanisch auf die X-Achse eines X,Y-Schreibers übertragen. Auf die Y-Achse wird die zur Kompensation der Mischungsenthalpie notwendige Leistung elektronisch übertragen, so daß man auf dem Schreiber als Ergebnis eines Versuchs unmittelbar eine komplette Mischungsenthalpiekurve, über der Volumenkonzentration aufgetragen, erhält. Die Pumpen sind beständig gegen aggressive Medien und fördern zwischen 12 und 20 cm³/h. Ein Versuch dauert etwa 20 Minuten. Ein Nachteil besteht darin, daß die Mischungsenthalpiekurve an den Konzentrationsrändern nicht genau erfaßt werden kann, so daß die Nullpunkte der Kurve auf dem Schreiber graphisch extrapoliert werden müssen. Ferner zeigt das Meßergebnis typische Abweichungen von der idealen Kurve wegen der Zeitdifferenz zwischen Änderung der Konzentration und Anzeige des neuen Gleichgewichtszustandes.

Als kalorimetrische Verfahren werden beim Batchkalorimeter die adiabate Methode oder die Wärmeflußmethode mit Thermo-säule verwendet. Die Verdünnungskalorimeter werden entweder adiabat oder isotherm mit Kompensation der Mischungsenthalpie mittels Joule- und Peltier-Effekt betrieben. Die Flußkalorimeter moderner Bauart arbeiten nach der Wärmeflußmethode mit Wärmeübertrager, wobei das Gemisch beim Austritt aus dem Wärmeübertrager die gleiche Temperatur hat wie die Gemischpartner beim Eintritt. Bei der Zwillingskalorimetrie dient eine zweite Mischkammer als Referenzzelle, so daß Störgrößen wie Rührleistung oder Thermistorleistung schon bei der Messung zum größten Teil kompensiert werden. Die Zwillingskalorimetrie kommt vorwiegend bei den Flußkalorimetern, aber auch bei den Batchkalorimetern zur Anwendung.

Aus der Vielzahl der verschiedenen Kalorimeterkonstruktionen folgt, daß Vergleiche hinsichtlich der Genauigkeit nur schlecht möglich sind, weil es immer auf die Ausführung der einzelnen Details ankommt. Doch scheinen die Batch- und Verdünnungskalorimeter die genauesten Meßwerte zu liefern [13].

3. Beschreibung des Mischungskalorimeters

Das Mischungskalorimeter wurde als Verdrängungskalorimeter konstruiert, welches nach der Inkrementmethode betrieben wird. Das Vorbild für diesen Kalorimetertyp lieferten Stokes, Marsh und Tomlins [4,(1969)]. Verdrängungskalorimeter weisen mehrere entscheidende Vorteile gleichzeitig auf: einfache Konstruktion, rationelle Arbeitsweise, einfache Versuchsauswertung und hohe Genauigkeit. Demgegenüber scheint der wesentliche Nachteil, daß über eine eventuelle Wechselwirkung zwischen den Meßsubstanzen und dem Kontaktmedium Quecksilber nichts ausgesagt werden kann, geringer zu wiegen. In der Tat zeigen die Abweichungen der mit verschiedenen Kalorimetern gemessenen Mischungsenthalpien keine Systematik bezüglich der Frage, ob auf das Kontaktmedium Quecksilber verzichtet wurde oder nicht.

Von dem Kalorimeter nach Stokes, Marsh und Tomlins unterscheidet sich das hier verwendete Kalorimeter in wesentlichen Details. So konnte durch Einbau eines Magnetrührers statt eines mechanisch getriebenen Rührers auf das Abdichten einer rotierenden Welle verzichtet werden. Zur Konzentrationsmessung wurden statt Kolbenbüretten, die dem Temperaturgradienten zwischen Umgebung und thermostatisiertem Bad ausgesetzt sind, Auslaufbüretten besonderer Art verwendet, die vollständig im Bad eingetaucht sind. Neben dem Vorteil der besseren Thermostatisierung tragen diese Büretten auch zu einer weiteren Vereinfachung der Handhabung bei.

Das Kalorimeter befindet sich in einem 40 l-Durchsichtsthermostaten (D 40,MGW Lauda), dessen thermische Isolation durch eine zusätzliche 3 cm dicke Armaflex-Isolierung sowie durch den Einbau von Sichtfenstern (0,18 m x 0,33 m) aus Thermopane-3-fach-Glas erheblich verbessert wurde. Die Thermopane-scheiben enthalten getrocknete Luft mit einem Taupunkt von -70°C , so daß die Durchsichtigkeit auch bei Badtemperaturen

unterhalb der Raumtemperatur gewährleistet ist. Die Beleuchtung des Thermostatinners erfolgt durch die rückwärtige Sichtscheibe mittels einer Atherman-Leuchte (MGW Lauda).

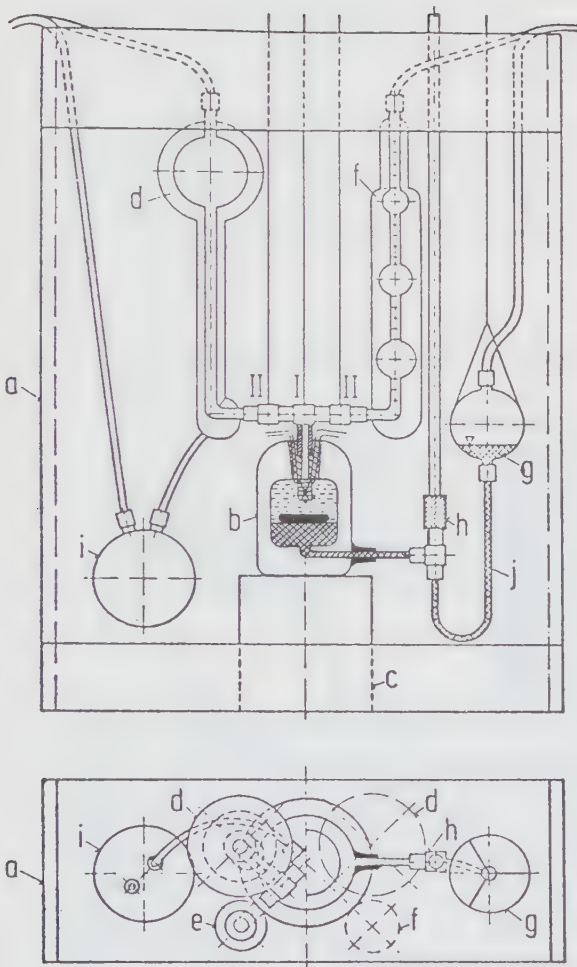
Der Temperatúrausgleich innerhalb des Thermostaten wurde durch eine günstigere Badumwälzung sowie durch einen grösseren Wärmeübertrager verbessert. Die Badflüssigkeit (Wasser oder Methanol) wird von einer Druckpumpe (15 l/min) in drei Rohre gepumpt, aus denen sie durch zweckmäßig angeordnete Lochreihen austritt. Zwei Rohre befinden sich waagrecht unterhalb des Kalorimeters und bewirken eine Vertikalströmung nach oben, das dritte Rohr, senkrecht neben dem Kalorimeter, bewirkt eine Horizontalströmung zur Pumpe hin.

Unterhalb der Pumpe befindet sich ein Wärmeübertrager, der von einem Vorthermostaten gespeist wird. Die Regelung der Badtemperatur erfolgt indirekt nur über diesen Wärmeübertrager, indem die Temperatur des Vorthermostaten geregelt wird. Die Heizung des Vorthermostaten hat einen Widerstand von $97\ \Omega$ und liegt am Ausgang eines "Universalreglers" (Firma Knauer, Berlin). Dieser Regler verändert den Effektivwert der Netzspannung durch Phasenanschnitt stufenlos zwischen 0 und 220 V. Die maximale Heizleistung beträgt 500 W. Als Eingangssignal des Regelteils dient die Diagonalspannung einer Wheatstone-Brücke, die gebildet wird von den beiden Teilwiderständen des eingebauten Wendelpotentiometers (Gesamtwiderstand $2\ k\Omega$) und zwei von außen anzuschließenden Widerständen, von denen einer als Temperaturfühler vorgesehen ist. Die Ansprechempfindlichkeit des Reglers läßt sich jedoch verdoppeln, wenn beide außenliegenden Widerstände als Temperaturfühler verwendet werden. Bei Regelbetrieb mit zwei Temperaturfühlern ist dann, so wie die Brücke geschaltet ist, darauf zu achten, daß die Temperaturkoeffizienten der beiden Widerstände von unterschiedlichem Vorzeichen, aber gleicher Größenordnung sind. Auch sollten die Widerstände selbst von vergleichbarer

Größenordnung sein. Günstige Paarungen für verschiedene Temperaturbereiche lassen sich aus dem Angebot an NTC- und PTC-Widerständen der Firma Valvo, Hamburg, zusammenstellen. Die Fühler wurden nicht, wie üblich, in der Nähe der Heizung angebracht, vielmehr wurde der PTC-Fühler neben das Kalorimeter in den Hauptthermostaten und der NTC-Fühler in den Rücklauf zum Vorthermostaten eingebaut. Die günstigste Regelcharakteristik wurde ohne Leistungsvorgabe und mit nur ganz kleinem Proportionalanteil erzielt.

Zur Kühlung des Vorthermostaten wurde ein dritter Thermostat eingesetzt, dessen Temperatur 10 bis 15°C unter die Temperatur des Vorthermostaten eingestellt wurde. Dafür wurde der Zulauf zum Vorthermostaten mit einem Präzisionsventil stark gedrosselt, so daß die Kühlleistung klein und trotzdem konstant wurde. Die Temperatur im Hauptthermostaten wurde ständig mit einem Quarzthermometer (2801 A, Hewlett & Packard) überprüft. Die Klimaanlage des fensterlosen Versuchsraumes bewirkte mehr oder weniger gleichmäßige Schwankungen der Raumtemperatur von maximal ± 1 K. Bei gleichmäßigen Schwankungen von $\pm 0,5$ K betrug die Langzeitkonstanz der Badtemperatur $\pm 0,002$ K. Die örtlichen Temperaturunterschiede in der unmittelbaren Umgebung aller Kalorimeterteile betragen maximal $0,001$ K.

Abgesehen vom Magnetrührer ist das ganze Kalorimeter an einem Rahmen unterhalb einer Platte aufgehängt, die zusammen mit der Thermostaten-Deckplatte das Bad abschließt. Es läßt sich an zwei Führungsrohren aus dem Bad heben und in jeder Zwischenhöhe feststellen. Das Mischgefäß, die beiden Vorratsgefäße sowie die beiden Büretten bestehen aus Borosilikatglas (linearer Ausdehnungskoeffizient: $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und haben einen verspiegelten Vakuummantel. Sie sind über ein Hahnssystem (Bild 1) aus Teflon-Mikrohähnen (Hamilton, USA) verbunden. Vakuumdicht waren diese Hähne erst, nachdem die Teflon-Hahnküken durch Edelstahlküken ersetzt wurden.



a Durchsichtsthermostat

b Kalorimetergefäß

c Magnetrührer

d Vorratsgefäße

e Bürette 1

f Bürette 2

g Quecksilbergefaß

h Dosierhahn

i Auffangbehälter

j Teflonschlauch

I,II Mikrohähne

Bild 1: Schematische Darstellung des
Mischungskalorimeters

Die Vorratsgefäße können über weitere Mikrohähne entweder mit über der Deckplatte befindlichen Einfüllkolben verbunden oder über Teflonkapillaren gelüftet werden,

Die Verbindungen zwischen Glas- und Teflonteilen wurden als Konus-Verbindungen nach dem Prinzip der Firma Hamilton ausgeführt. Als zusätzliche Dichtmittel dienten eine teflonartige Vergußmasse (Huth, Bietigheim) sowie ein Klebstoff (UHU-plus).

Der Quecksilberspiegel im Mischgefäß läßt sich von Hand mittels eines Niveaugefäßes aus Glas einstellen. Das Quecksilberniveaugefäß hängt an einem teflonummantelten Edelstahlröhrchen, welches oberhalb der Deckplatte arretiert werden kann. Durch Fluten mit Quecksilber kann aus dem Mischgefäß verbrauchte Flüssigkeit in einen Auffangbehälter verdrängt werden, von wo sie sich durch ein Röhrchen absaugen läßt. Über den Auffangbehälter kann das Mischgefäß mit einer Wasserstrahlpumpe auch evakuiert werden.

3.1 Das Mischgefäß

Das zylindrische Mischgefäß hat ein Nettovolumen von 38 cm^3 . Boden und Decke des Gefäßes sind konisch ausgebildet, so daß die Zu- und Abflußmündungen am tiefsten bzw. höchsten Punkt des inneren Gefäßes liegen (Bild 2). Nachdem der Teflonrührstab in das Gefäß geschoben war, wurde der Teflon-Verschlußstopfen (mit Teflonvergußmasse als Dichtmittel) eingelassen. Am unteren Ende des Stopfens ist ein Edelstahlkörper aufgeschraubt, der die auf ein doppelgängiges M 8-Gewinde bifilar gewickelte Heizwicklung trägt. Von dem Gewindekörper blieben nur vier schmale Stege und am unteren Ende ein dünner Ring stehen, so daß einerseits beim Fluten des Gefäßes mit Quecksilber keine Lufttaschen entstehen und andererseits der größte Teil der Heizdrähte von der Meßsubstanz direkt umspült wird.

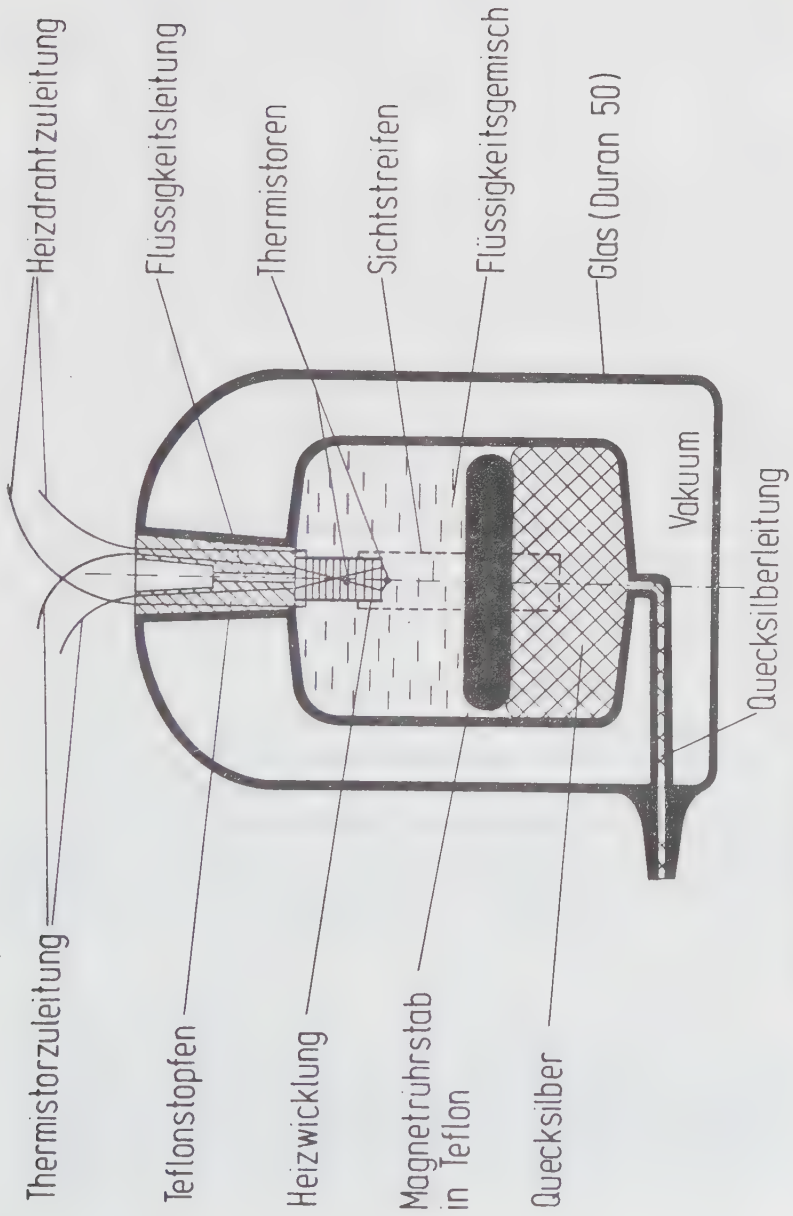


Bild 2: Schematische Darstellung des Mischgefäßes

Die Heizung besteht aus einem 0,4 m langen Zeranindraht (Isabellenhütte, Dillenburg) von 0,1 mm Durchmesser mit einem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes von $-2,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Als Übergangsdrähte durch den Stopfen dienen zwei Nickeldrähte (DIN 43760) von 0,2 mm Durchmesser. Der gesamte Heizdraht wurde in einen Teflonschlauch (Durchmesser: 0,38/0,68 mm) eingezogen. Nachdem die Heizung gewickelt war, wurde in die verbliebenen Hohlräume des Schlauches mittels einer Wasserstrahlpumpe Teflon-Vergußmasse gesaugt. Nach dem Erstarren der Masse ergab sich eine elektrisch gut isolierte sowie mechanisch stabile Heizwicklung mit guten Wärmeübergangsbedingungen. Unmittelbar am Austritt des Nickeldrahtes aus dem Stopfen wurden die Potentialleitungen (teflonisolierter Kupferdraht) angelötet. Sämtliche Lötungen wurden mit thermokraftfreiem Lot ausgeführt.

Durch zwei Querbohrungen in dem Ring am unteren Ende der Heizung wurde ein zweiter Teflonschlauch gezogen (Durchmesser: 0,86/1,16 mm). Er enthält zwei reihengeschaltete Miniatur-Thermistoren (Valvo Nr. 2322 634 01472; $R(25^{\circ}\text{C}) = 4,7 \text{ k}\Omega$). Auch dieser Schlauch wurde mit Teflonmasse angefüllt. Auf ähnliche Weise wurden die Bohrungen für die Schlauchdurchführungen im Stopfen abgedichtet. Der Schlauch mit den Thermistoren wurde im Inneren der Heizwicklung einmal über Kreuz geführt, um Induktionen so gering wie möglich zu halten. Von den Thermistoren liegt der eine am unteren Ende der Heizung im Zentrum des Gefäßes, der andere inmitten der Heizwicklung unterhalb der Bohrung für die Flüssigkeitszuleitung. Als Zuleitung für die Thermistoren wurde ebenfalls Zeranindraht (0,1 mm Durchmesser) verwendet.

Der Hahnstutzen des Zentralhahnes I (Bild 1) paßt in den Konus des Verschlußstopfens für das Mischgefäß. Der verbleibende Zwischenraum im Konus sowie die Bohrungen in Hahn und Stopfen (0,7 bis 1,5 mm Durchmesser) ergeben ein Totvolumen von $0,048 \text{ cm}^3$. Ein Maß für die thermische Isolation

des Mischgefäßes stellt die Zeitkonstante nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz dar. Sie wurde bei ausgeschaltetem Rührer zu rund 30 min ermittelt.

3.2 Die Büretten

Die Büretten bestehen aus je drei Glaskugeln von etwa 0,4, 0,5 und 1,95 cm³ Inhalt, welche durch Präzisionskapillarrohre (KPG-Rohre, Schott, Mainz) von $1,6 \pm 0,01$ mm Innendurchmesser verbunden sind. Auf den KPG-Rohren ist eine Millimetergraduierung angebracht von jeweils 3 cm Länge für die unteren drei Skalen und von 4,5 cm Länge für die oberste Skala. Die Büretten wurden in einem thermostatisierten Raum mit analysenreinem Quecksilber je viermal ausgelitert. Die verwendete Mettler-Präzisionswaage weist bis zu 10 g eine Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg, bis zu 160 g eine Genauigkeit von ± 1 mg auf. Die Standardabweichung bei der Volumenbestimmung war für die kleinen Bürettenkugeln kleiner 10^{-3} , für die großen Kugeln kleiner 10^{-4} . Ein Skalenteil entspricht für die verschiedenen Skalen einem Volumen von 0,00201 bis 0,00209 cm³.

Der verspiegelte Vakuummantel der Büretten weist nur zwei sich gegenüberliegende schmale Sichtstreifen zum Ablesen der Skalen auf. Die Büretten lassen sich über Mikrohähne aus den Vorratsgefäßen füllen. Die Vorratsgefäße fassen je etwa 50 cm³ Meßsubstanz, so daß bei gefüllten Vorratsgefäßen ein binäres Gemisch über den gesamten Konzentrationsbereich vermessen werden kann.

3.3 Der Magnetrührer

Der Drehstrom-Motor des Magnetrührers (Metrohm) wurde in einen hermetisch verschlossenen Edelstahlzylinder eingebaut, der unmittelbar unterhalb des Mischgefäßes auf dem Boden des Thermostaten steht. Die Regelung des Magnetrührers wurde um eine impulsgesteuerte Polumschaltung erweitert (Bild 3).

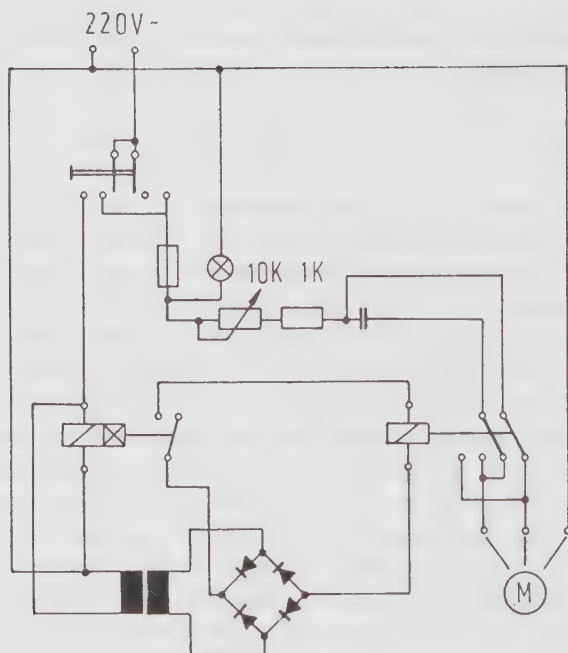


Bild 3: Steuerung des Magnetrührers

Ein Impuls-Pausengeber (EIPK 60/60 sec, Tesch KG, Wuppertal) schaltet in einstellbaren Taktzeiten die Drehrichtung des Rührers um. Die Taktdauer wurde für beide Drehrichtungen gleich gewählt. Sie lag bei 2 bis 3 sec für niederviskose Flüssigkeiten (Benzol u.a.) und 5 bis 6 sec für höherviskose Flüssigkeiten (Methylnaphthalin).

Durch die ständigen Wechsel der Drehrichtung wird eine stationäre Strömung im Mischgefäß verhindert. Die Verwirbelung der Flüssigkeiten begünstigt sowohl die Vermischung der Meßsubstanzen als auch den Temperatúrausgleich im Mischgefäß.

Da der Magnetrührer auf dem Quecksilber schwimmt, rührt er nicht nur die Meßsubstanz, sondern auch das Quecksilber um, wodurch die Rührleistung verhältnismäßig groß wird. Sie liegt je nach Meßsubstanz und Quecksilberniveau zwischen 10 und 40 mW.

3.4 Der Heizkreis

Der Heizwiderstand, einschließlich des Widerstandes der Übergangsdrähte bis zum Anschluß der Potentialleitungen, wurde bei 22°C mit einer Präzisionsmeßbrücke (Guildline) zu 25,3899 Ω gemessen. Von der im Stopfen dissipierten elektrischen Leistung wird angenommen, daß sie zur Hälfte ins Mischgefäß und zur Hälfte ans Bad abgegeben wird. Der halbe Widerstand der Übergangsdrähte im Stopfen beträgt etwa 0,057 Ω , also etwa 2 ‰ des Gesamtwiderstandes. Mit den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes für den verwendeten Zeranindraht sowie Nickel ergeben sich entsprechend der Länge der Nickeldrähte folgende Beziehungen für den gesamten und den effektiven Heizwiderstand:

$$R_H(T) = 25,390 \, \Omega + 0,00097 \, (T-295K) \frac{\Omega}{K} \quad (3.1)$$

$$R_{H,eff}(T) = 25,320 \, \Omega + 0,00062 \, (T-295K) \frac{\Omega}{K} \quad (3.2)$$

= Gesamtwiderstand (R_H) - halber Widerstand der Übergangsdrähte (im Stopfen)

Wie die Beziehungen (3.1) und (3.2) zeigen, ist bei dieser Heizwicklung der Einfluß der Temperatur auf den elektrischen Widerstand sehr gering. Zur Überprüfung, ob die Selbsterwärmung des Heizdrahtes bei elektrischer Belastung berücksichtigt werden muß, wurde eine überschlägige Rechnung angestellt. Danach liegt die Heizdrahttemperatur bei einer Belastung von 1 W und freier Konvektion nur etwa 5 K über der Temperatur der die Heizung umgebenden Flüssigkeit (leichte

Kohlenwasserstoffe). Da bei den Messungen eine Leistung von 0,5 W nie überschritten und stets nur bei erzwungener Konvektion (eingeschaltetem Magnetrührer) geheizt wurde, ist die Änderung des Heizwiderstandes infolge elektrischer Belastung vernachlässigbar.

In den Gleichungen (3.1) und (3.2) braucht also für die Temperatur T nur die im Mischgefäß gemessene Temperatur eingesetzt zu werden. Da auf diese Weise der elektrische Widerstand der Heizung als Funktion der Temperatur genügend genau bestimmt werden kann, genügt es zum Messen der Heizleistung, den Spannungsabfall am Heizwiderstand zu messen. Auf die sonst übliche gleichzeitige Messung von Spannung und Strom konnte also verzichtet werden.

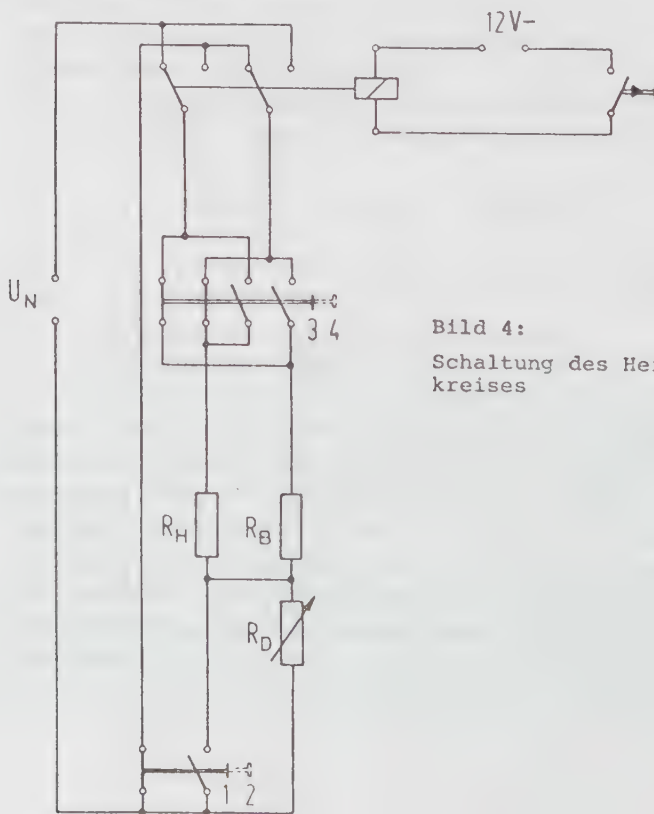


Bild 4:
Schaltung des Heiz-
kreises

Der Heizwiderstand wird von einem Konstantspannungsnetzgerät (6111 A, Hewlett & Packard) gespeist. Die Schaltung nach Bild 4 erlaubt das wiederholte Umschalten zwischen zwei verschiedenen Heizleistungen, ohne daß sich die Belastung des Netzgerätes ändert, was für die Konstanz der Speisespannung von Bedeutung ist. Durch das Umschalten wird der Heizwiderstand R_H (einschließlich der Zuleitungswiderstände) mit einem gleich großen Ballastwiderstand R_B in einer kombinierten Reihen- und Parallelschaltung vertauscht. Am Dekadenwiderstand R_D läßt sich das Verhältnis v der beiden Heizleistungen einstellen:

$$v = \left(\frac{R_B + R_D}{R_D} \right)^2 \quad (3.3)$$

Bei Ein-Aus-Betrieb der Heizung wird der 2-polige Schalter nach Bild 4 in Stellung 2 gebracht. Dann liegt wechselweise die Heizung oder der Ballastwiderstand am Netzgerät. Das Umschalten erfolgt durch Drücken eines gefederten Tasters von Hand, wodurch ein Relais (K4-12V-2, Amphenol-Tuchel) anspricht, welches synchron den Heizwiderstand mit dem Ballastwiderstand vertauscht, die Zeitmarkierung des Temperaturschreibers beaufschlagt und einen elektronischen Zeitmesser (sechsstelliger Universalzähler, CU 72N, Schurig) startet. Beim Loslassen des Tasters schaltet das Relais wieder um, der Zähler stoppt, die Zeitmarkierung fällt ab. Bei erneutem Drücken zählt der Zähler da weiter, wo er zuvor stehen geblieben ist, summiert also die Zeiten, in denen der Taster gedrückt wird. Die Zählfolge des Zählers wurde stets in ms gewählt. Die Kontaktprellung des Relais liegt bei etwa 0,1 ms. Der Spannungsabfall an der Heizung wird mit einem $5\frac{1}{2}$ -stelligen Digitalvoltmeter (Digital Multimeter 190, Keithley) gemessen. Weil das Voltmeter eine Spannung erst nach etwa vier Sekunden genau anzeigt, muß bei impulsweisem Heizen der Spannungsabfall vor oder nach dem Mischungsversuch gemessen werden. Das ist zulässig, weil die Spannungskonstanz des Netzgerätes innerhalb des Fehlerbereiches ($\pm 10^{-4}$) des Voltmeters liegt.

3.5 Die Temperaturmessvorrichtung

Den beiden reihengeschalteten Thermistoren im Mischgefäß wird ein einstellbarer Widerstand (6-Dekaden-Widerstand, DR-114, Julie Research Lab.) zur Linearisierung der Widerstand-Temperatur-Kennlinie parallel geschaltet. Diese Widerstandskombination liegt an einer 6-stelligen Wheatstone-Brücke (MW31, O.Wolff, Berlin), die über einen Spannungsteiler von einer 12V-Batterie (6 Zellen à 2V, 60Q 3, Varta) gespeist wird. Die Speisespannung läßt sich von 0,1 bis 11,0 V in Schritten von 0,1 V einstellen.

Die Diagonalspannung der Brücke wird von einem $4\frac{1}{2}$ -stelligen Digitalvoltmeter (Nanovoltmeter 180, Keithley) angezeigt. Über den Analogausgang des Voltmeters wird die Spannung von einem Schreiber (Mikrograph BD 5, Kipp & Zonen) aufgezeichnet. Vor jeder Meßreihe, wenn sich die eine Komponente des zu vermessenden Gemisches im Mischgefäß befindet, und bei abgeschaltetem Rührer und ausgeschalteter Heizung vollständiges Temperaturgleichgewicht in Bad und Kalorimeter herrscht, wird die Brücke abgeglichen. Die Temperatur im Mischgefäß entspricht dann der Temperatur, die vom Quarzthermometer angezeigt wird.

Das Quarzthermometer dient also als Referenzthermometer. Änderungen der Temperatur im Mischgefäß gegenüber der Referenztemperatur werden von den Thermistoren angezeigt. Die von den Thermistoren angezeigte Relativtemperatur ist jedoch nur repräsentativ, wenn Temperaturgleichgewicht im Mischgefäß herrscht.

Das Quarzthermometer wurde mit einer von der PTB geeichten Temperaturmeßbrücke (Wechselstrombrücke, Guildline; Pt-Widerstandsthermometer) bei 298,03 K justiert. Die vom Quarzthermometer angezeigte Temperatur ist infolge Hysteresis und Nullpunktdrift mit einem Fehler behaftet, der maximal 0,1 K beträgt.

4. Optimierung einer thermistorbestückten Wheatstone-Brücke zur Messung von Temperaturänderungen in einem Kalorimeter

Wird der Temperaturfühler nicht nur als Kontrollinstrument zum Einhalten streng isothermer Bedingungen (isothermes Kalorimeter) [14], sondern als eigentliches Meßinstrument zum Messen von Temperaturänderungen (nichtisothermes Kalorimeter) verwendet, dann muß der gesamte Meßkreis nicht nur hinsichtlich großen Auflösungsvermögens, sondern auch hinsichtlich Linearität zwischen Meßgröße und Anzeige optimiert werden. Des weiteren sollte eine Optimierungsrechnung nicht von festgelegtem Widerstand des Temperaturfühlers (Thermistors) ausgehen, sondern vielmehr Kriterien dafür liefern, wie aus dem reichhaltigen Angebot an Thermistoren (Kaltwiderstände von 1 bis 680 k Ω) am zweckmäßigsten ausgewählt wird. Dazu muß nicht nur die Wheatstonebrücke, sondern die gesamte Meßschaltung von der Spannungsquelle bis zum Anzeigeinstrument optimiert werden. Für eine Optimierungsrechnung unter diesen Gesichtspunkten konnten in der Literatur nur Lösungshilfen [14; 15; 16; 17] gefunden werden, die teilweise zu falschen Schlußfolgerungen verleiten [14].

4.1 Die Temperaturabhängigkeit von NTC-Widerständen

Für die Temperaturabhängigkeit von NTC-Widerständen wird stets ein Exponentialansatz mit zwei Konstanten gemacht [15]. Durch Hinzufügen einer dritten, additiven Konstante gemäß der Gleichung

$$R_T = R_0 + A \cdot e^{B/T} \quad (4.1)$$

läßt sich jedoch das Temperatur-Widerstandsverhalten eines Thermistors noch besser erfassen. Zur Überprüfung dieser Gleichung wurden Messungen mit mehreren 1 k Ω -Thermistoren durchgeführt. Mit einer aus 10 Meßwerten für den Bereich von -35°C bis +80°C ermittelten Ausgleichsfunktion nach (4.1)

ließ sich die gemessene Temperatur nur mit einer Unsicherheit von $\pm 0,25^{\circ}\text{C}$ wiedergeben. Dabei wich die durch Ausgleichsrechnung ermittelte Konstante $R_0 \approx 80\Omega$ erheblich vom wirklichen Zuleitungswiderstand (200Ω) ab. Bei der Konstanten R_0 handelt es sich also um eine nicht nur den Zuleitungswiderstand erfassende, sondern auch den Thermistor charakterisierende Konstante. Die Gleichung (4.1) wird also auch dann vorteilhaft sein, wenn der Zuleitungswiderstand vernachlässigbar klein ist.

Andererseits zeigte diese Untersuchung, daß selbst bei Verwendung einer Gleichung mit drei Konstanten die wirkliche Temperatur-Widerstandskennlinie eines Thermistors nicht so genau wiedergegeben werden kann, wie man es von einem Präzisionsthermometer fordert. Für kalorimetrische Messungen ist jedoch weniger die absolute Genauigkeit eines Thermistors wichtig als vielmehr sein Temperaturlösungsvermögen. Als Maß für die durch eine kleine Temperaturänderung bewirkte relative Widerstandsänderung ergibt sich nach (4.1) der Differentialquotient

$$\delta_T \equiv \frac{d(\ln R_T)}{dT} = -\frac{B}{T^2} \left(1 - \frac{R_0}{R_T}\right) \quad (4.2)$$

Diese Beziehung darf vereinfacht werden zu

$$\delta_T = -\frac{B}{T^2} \quad , \quad (4.3)$$

wenn der B-Wert nach (4.3) nicht als temperaturunabhängige Konstante, sondern mit Hilfe eines Referenzthermometers für die verschiedenen Temperaturbereiche von Zeit zu Zeit gesondert bestimmt wird. Dieses Vorgehen empfiehlt sich in jedem Falle, schon um Alterungseffekte des Thermistors zu erfassen.

In das Kalorimeter wurden zwei in Reihe geschaltete $4,7 \text{ k}\Omega$ -Thermistoren eingebaut, die zusammen mit dem temperaturunab-

hängigen Zuleitungswiderstand als ein Temperaturfühler gemäß (4.1) bis (4.3) behandelt werden können. Der B-Wert der im Mischgefäß eingebauten Thermistorkombination wurde nach (4.3) für Temperaturen von 20°C bis 45°C zu 3470 K^{-1} bis 3585 K^{-1} ermittelt.

4.2 Linearisierung der Kennlinie

Die Temperaturabhängigkeit von NTC-Widerständen läßt sich für kleinere Temperaturbereiche näherungsweise linearisieren, indem man den Thermistoren einen Festwiderstand R_F parallel schaltet [15]. Mit

$$\alpha(T) \equiv \frac{R_T}{R_F} \quad (4.4)$$

folgt dann für den Gesamtwiderstand R_G der Schaltung:

$$R_G = \frac{R_T}{\alpha+1} \quad (4.5)$$

Die Differentiation von (4.5) nach der Temperatur ergibt

$$\frac{dR_G}{dT} = \frac{\delta_T}{\alpha+1} R_G = - \frac{B}{T^2} \cdot \frac{R_G}{\alpha+1} \quad (4.6)$$

Nochmalige Differentiation liefert

$$\frac{d^2 R_G}{dT^2} = - \left(\frac{\alpha-1}{\alpha+1} - \frac{2T}{B} \right) \delta_T \frac{dR_G}{dT} \quad (4.7)$$

Aus Gleichung (4.7) folgt für den Wendepunkt der Widerstand-Temperatur-Kennlinie

$$\alpha_w(T) \equiv \alpha \left(- \frac{d^2 R_G}{dT^2} = 0 \right) = \frac{B+2T}{B-2T} \quad (4.8)$$

Um eine möglichst lineare Abhängigkeit des Gesamtwiderstandes R_G von der Temperatur zu erzielen, wird bei einer Aus-

gangstemperatur T der Parallelwiderstand R_F so eingestellt, daß sich für das Verhältnis α der Wert α_w nach (4.8) ergibt. Für den Temperaturkoeffizienten δ_G des Gesamtwiderstandes R_G folgt dann aus (4.6):

$$\delta_G(\alpha_w) \equiv \frac{d(\ln R_G)}{dT}(\alpha_w) = \frac{\delta_T}{\alpha_w + 1} \quad (4.9)$$

Damit ergibt sich die durch eine kleine Temperaturänderung ΔT bewirkte relative Änderung von R_G zu

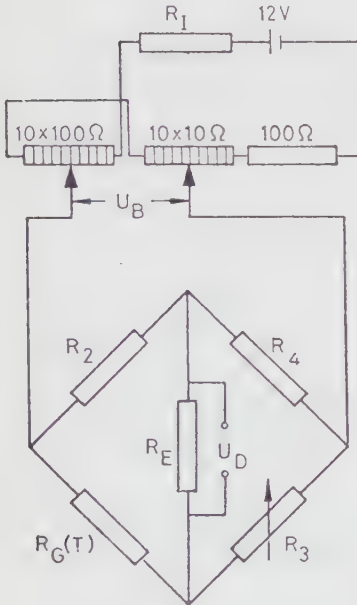
$$\frac{\Delta R_G}{R_G}(\alpha_w) \approx \delta_G(\alpha_w) \cdot \Delta T = \frac{\delta_T}{\alpha_w + 1} \Delta T \quad (4.10)$$

Die Widerstandsänderung kann in Form einer Taylorreihe als Funktion der Ausgangstemperatur T und der Temperaturänderung ΔT geschrieben werden. Der Linearitätsfehler kann dann für einen nichtlinearisierten Thermistor durch Abbruch der Reihe nach dem 2. Glied und für einen linearisierten Thermistor durch Abbruch nach dem 3. Glied genügend genau berechnet werden. Für $B = 3500 \text{ K}^{-1}$ und $T = 300 \text{ K}$ ergibt sich, daß bei einem nichtlinearisierten Thermistor schon bei einer Temperaturänderung von $0,4 \text{ K}$, bei einem nach (4.8) linearisierten Thermistor dagegen erst bei einer Temperaturänderung von $12,8 \text{ K}$ ein Linearitätsfehler von 1% erreicht wird.

4.3 Dimensionierung der Wheatstonebrücke

Eine Wheatstonebrücke kann von einer Konstantstrom- oder einer Konstantspannungsquelle gespeist werden. Die folgende Rechnung wird auf die technisch leichter durchführbare Konstantspannungsspeisung beschränkt. Wird der Thermistor als Meßinstrument verwendet, kommt als Anzeigeelement kein Galvanometer [16] oder Nulldetektor [14], sondern nur ein Voltmeter (mit externem oder internem Verstärker) in Frage. Der Gesamtwiderstand des Spannungsteilers von $1,2 \text{ k}\Omega$

bedingt einen Batteriestrom von nur 10 mA, wodurch bei einer Batteriekapazität von 20 Ah die Batteriespannung nur um 0,3°/oo pro Tag sinkt (Bild 5).



- R_G Temperaturabhängige Widerstandskombination
- $R_{2,4}$ Dekadisch gestufte Widerstände
- R_3 Abgleichkurbelwiderstand
- R_E Eingangswiderstand des Anzeigeinstrumentes
- R_I Innenwiderstand der Spannungsquelle
- U_B Speisespannung
- U_D Diagonalspannung

Bild 5: Schaltung der Wheatstonebrücke

Zur Optimierung der Wheatstonebrücke werden die Brückenwiderstände zweckmäßigerweise dimensionslos gemacht [16]. Gemäß Bild 5 werden folgende Widerstandsverhältnisse definiert:

$$m \equiv \frac{R_2}{R_G} \quad (4.11)$$

$$n \equiv \frac{R_3}{R_G} \quad (4.12)$$

$$p \equiv \frac{R_E}{R_G} \quad (4.13)$$

$$r \equiv \frac{R_A}{R_G} \quad (4.14)$$

R_A bedeutet den am Spannungsteiler abgegriffenen Widerstand. Die Bedingung für den Brückenabgleich ($U_D = 0$) lautet:

$$U_D = 0: \quad \frac{R_4}{R_G} = m \cdot n \quad (4.15)$$

Die abgegliche Brücke stellt für die Spannungsquelle einen Lastwiderstand R_L dar von der Größe

$$R_L = \frac{m(1+n)}{1+m} R_G \quad (4.16)$$

Aus der Spannungsteilerschaltung folgt für die durch eine Änderung des Brückenwiderstandes R_L bedingte relative Änderung der Speisespannung U_B mit (4.10), (4.14) und (4.16)

$$\frac{\Delta U_B}{U_B} \approx \frac{R_A}{R_A + R_L} \cdot \frac{\Delta R_L}{R_L} = \frac{R_A}{R_A + R_L} \cdot \frac{\Delta R_G}{R_G} = \frac{(1+m)r}{(1+m)r + (1+n)m} \delta_G \Delta T \quad (4.17)$$

Soll die relative Änderung der Speisespannung für eine Temperaturänderung ΔT von 10K nur 1% betragen, dann ergibt sich näherungsweise aus (4.17) die Forderung

$$r \leq \frac{m(1+n)}{1000 \cdot \delta_G (1+m)} \quad (\Delta T \leq 10K) \quad (4.18)$$

Unter der Annahme einer idealen Spannungsquelle ($R_A = 0$) berechnet sich der Quellwiderstand der abgeglichenen Brücke, vom Voltmeter aus gesehen, zu

$$R_Q = \frac{n(1+m)}{1+n} R_G \quad (4.19)$$

Die durch eine Verstimmung der Brücke hervorgerufene Diagonalspannung U_D wird mit einem meßkreisbedingten Fehler ge-

messen von der Größe

$$\frac{\Delta U_D}{U_D} = \frac{R_Q}{R_E + R_Q} \quad (4.20)$$

Soll dieser Fehler, dem sich noch der Meßfehler des Voltmeters überlagert, kleiner als 1% sein, dann ergibt sich mit $R_Q \ll R_E$ aus (4.20), (4.19) und (4.13) die Bedingung

$$p \geq \frac{100 \cdot n(1+m)}{1+n} \quad (4.21)$$

Mit den Beziehungen (4.11) bis (4.15) folgt für die durch eine Verstimmung der abgeglichenen Brücke hervorgerufene Diagonalspannung [17]:

$$U_D = U_B \frac{p}{\left[\frac{r(1+m)}{m} + 1+n \right] \cdot \left[\frac{p(1+n)}{n} + 1+m \right]} \cdot \frac{\Delta R_G / R_G}{(1+\beta \frac{\Delta R_G}{R_G})} \quad (4.22)$$

$$\text{mit } \beta = \frac{\frac{r(1+m)}{m} + (1+n) + \frac{p(1+n)}{n} + (1+m) + \frac{rp}{m \cdot n} - 1}{\left[\frac{r(1+m)}{m} + 1+n \right] \cdot \left[\frac{p(1+n)}{n} + 1+m \right]} \quad (4.23)$$

Bei Einhaltung der Bedingungen (4.18) und (4.21) lassen sich die Beziehungen (4.22) und (4.23) vereinfachen zu

$$U_D = U_B \frac{n}{(1+n)^2} \cdot \frac{\Delta R_G / R_G}{(1+\beta \cdot \Delta R_G / R_G)} \quad (4.24)$$

$$\text{mit } \beta = \frac{1}{1+n} \left[1 + \frac{n^2}{p(1+n)} + \frac{r}{m(1+n)} \right] \approx \frac{1}{1+n} \quad (4.25)$$

Für alle praktisch brauchbaren Brückendimensionierungen liegt der Wert von β unter eins. Näherungsweise folgt also aus (4.24) mit (4.10)

$$U_D = U_B \frac{n}{(1+n)^2} \delta_G \cdot \Delta T \quad (\beta \cdot \delta_G \cdot \Delta T \ll 1) \quad (4.26)$$

Aus (4.26) wird die Linearität zwischen Temperaturänderung ΔT und Diagonalspannung U_D ersichtlich. Werden die bei der Ableitung von (4.26) gemachten Voraussetzungen eingehalten, geht in das Ergebnis als einziger Brückenparameter das Widerstandsverhältnis n ein (im Gegensatz zur Auffassung von Winterhalter [14]). Der brückenbedingte Linearitätsfehler ist proportional zur relativen Widerstandsänderung $\Delta R_G/R_G$. Eine nach (4.8) vorgenommene Linearisierung der Widerstand-Temperaturkennlinie verbessert also zugleich auch die Anzeigelinearität der Wheatstonebrücke, allerdings auf Kosten des Auflösungsvermögens. Je größer die zu messenden Temperaturänderungen werden, desto kleiner muß der Wert β und desto größer muß nach (4.25) der Wert n werden, wenn der brückenbedingte Linearitätsfehler konstant bleiben soll.

4.4 Bestimmung der maximal zulässigen Speisespannung

Nach (4.26) läßt sich die Diagonalspannung U_D durch Erhöhen der Brückenspeisespannung U_B vergrößern. Die Speisespannung wird jedoch durch die maximal zulässige elektrische Leistung der Thermistoren, also durch den Spannungsabfall U_T an den Thermistoren begrenzt. Aus der Anwendung des Ohmschen Gesetzes auf die abgeglichene Brücke folgt für die Speisespannung

$$U_B = (1+n) U_T \quad (4.27)$$

Die Grenzleistung, bis zu welcher ein Thermistor, dem Ohmschen Gesetz folgend, noch als Temperaturfühler benutzt werden kann, läßt sich aus seiner Strom-Spannungskennlinie ermitteln. Bei kalorimetrischen Messungen wird die maximal zulässige Thermistorleistung jedoch schon früher durch andere Kriterien begrenzt.

Die im Thermistor dissipierte elektrische Leistung P_T bewirkt eine Übertemperatur $\Theta_{\bar{u},T}$ des Thermistors gegenüber seiner fluiden Umgebung. Im stationären Fall gilt

$$P_T = \frac{U_T^2}{R_T} = k_T \cdot \Theta_{\bar{u},T} \quad (4.28)$$

Der Wärmeübergangswert k_T läßt sich bei ausgeschaltetem Rührer aus der Änderung der angezeigten Temperatur bestimmen, die sich durch das Verdoppeln der Speisespannung, d.h. durch das Vervierfachen der Thermistorleistung ergibt. Er hängt vom Medium ab, welches die Thermistoren umgibt, und liegt für die eingebauten, von den Meßflüssigkeiten umgebenen Thermistoren in der Größenordnung von 1 mW/K. Er steigt bei intensivem Rühren auf den 2- bis 3-fachen Wert. Die Übergangstemperatur $\Theta_{\bar{u},T}$ ist bei konstanten Wärmeübergangsbedingungen am Thermistor und bei konstanter Speisespannung eine Funktion der Thermistorleistung und damit der Temperatur. Eine Temperaturänderung wird also um die Änderung der Übertemperatur verfälscht angezeigt. Aus (4.28) folgt

$$\frac{\partial \Theta_{\bar{u},T}}{\partial T} = \frac{1}{k_T} \cdot \frac{\partial P_T}{\partial T} = \frac{1}{R_T} (R_T \cdot 2U_T \frac{\partial U_T}{\partial n} \cdot \frac{\partial R_G}{\partial T} - U_T^2 \frac{\partial R_T}{\partial T})$$

Hieraus folgt für die relative Änderung der Übertemperatur durch Differentiation aus (4.27) und (4.12) mit (4.6) und (4.2)

$$\frac{\partial \ln \Theta_{\bar{u},T}}{\partial T} = \left[\frac{2n}{(n+1)(\alpha+1)} - 1 \right] \cdot \delta_T \quad (4.29)$$

Um Änderungen der Übertemperatur klein zu halten, kann nach (4.29) das Widerstandsverhältnis n groß gewählt oder die Übertemperatur selbst durch Begrenzung der Thermistorleistung sowie durch intensives Rühren klein gehalten werden. Eine

Begrenzung der Thermistorleistung ist in jedem Fall angebracht, weil auch die Wärmeübergangsverhältnisse am Thermistor während des Mischungsversuchs infolge Konzentrationsänderungen und Änderungen der Rührleistung nicht konstant sind.

Die im Thermistor dissipierte Leistung bewirkt nicht nur eine Übertemperatur $\Theta_{\bar{u},T}$ des Thermistors gegenüber seiner unmittelbaren Umgebung, sondern auch eine Übertemperatur $\Theta_{\bar{u},K}$ des Inhaltes des Mischgefäßes gegenüber der Badtemperatur. Im stationären Fall gilt

$$\Theta_{\bar{u},K} = \frac{P_T}{k_K} \quad (4.30)$$

Die Wärmedurchgangszahl k_K liegt bei eingeschaltetem Rührer zwischen 40 und 60 mW/K. Sie kann sich während eines Mischungsversuchs um bis zu 10% ändern.

Die maximal zulässige Gesamtleistung beider Thermistoren wurde auf $P_{T,max} = 50 \mu W$ festgelegt. Damit ist gewährleistet, daß die bei einem Mischungsversuch möglichen Verfälschungen der Temperaturanzeige durch Änderung von $\Theta_{\bar{u},T}$ und $\Theta_{\bar{u},M}$ in der Größenordnung von je 10^{-4} K bleiben. Für den maximal zulässigen Spannungsabfall an den Thermistoren gilt dann

$$U_T \leq \sqrt{R_T \cdot P_{T,max}} = \sqrt{(\alpha+1) R_G \cdot P_{T,max}} \quad (4.31)$$

4.5 Optimierung der Brücke und Auswahl der günstigsten Thermistoren

Mit (4.9), (4.12), (4.27) und (4.31) folgt aus (4.26) schließlich

$$U_D \leq \sqrt{\frac{R_3 \cdot P_{T,max}}{\alpha+1}} \cdot \frac{\sqrt{n}}{(1+n)} \cdot \delta_T \cdot \Delta T \quad (4.32)$$

Für den aus der Anwendung von (4.26) sich ergebenden, brückenbedingten Linearitätsfehler folgt mit (4.24) und (4.25):

$$\frac{\Delta U_D}{U_D} = \frac{\delta_G \cdot \Delta T}{1+n+\delta_G \cdot \Delta T} \quad (4.33)$$

Die Gleichungen (4.32) und (4.33) gelten unter der Voraussetzung, daß die Bedingungen (4.18) und (4.21) eingehalten werden.

Die Optimierung der Brücke hinsichtlich des Temperaturauflösungsvermögens muß, wie es sich aus (4.32) ergibt, dadurch erfolgen, daß man zunächst den maximalen Abgleichwiderstand schon vor dem Auswählen der Thermistoren festlegt. Die Thermistoren, die in einer großen Auswahl mit Kaltwiderständen von 1 kΩ bis 680 kΩ preiswert zu haben sind, werden dann nach dem optimalen Wert des Widerstandsverhältnisses n ausgewählt. Jedes andere Vorgehen [14] führt am erzielbaren Optimum der Brückendimensionen vorbei. Der optimale Wert des Widerstandsverhältnisses n ergibt sich aus folgender Tabelle:

n	$\sqrt{n}/(1+n)$
1	0,5
10; 0,1	0,2875
100; 0,001	0,0990

Für n wie für den Kehrwert von n ergeben sich gleiche Funktionswerte mit einem Maximum bei $n=1$. Brückeneinstellungen mit $n \ll 1$ ergeben einen kriechenden Gang des Anzeigeinstruments und sind daher zu vermeiden. Aus (4.33) folgt, daß der brückenbedingte Linearitätsfehler umso kleiner ist, je größer der Wert n ist. Wie nahe der Wert n bei 1 liegen darf, hängt also davon ab, wie groß die zu messenden Temperaturänderungen ΔT werden können bzw. welcher Linearitätsfehler zugelassen wird.

Das Widerstandsverhältnis m hat weder auf das Auflösungsvermögen noch auf den Linearitätsfehler der Brücke einen Einfluß. Um die Bedingung (4.18) einhalten zu können, sollte $m \gg 1$ sein. Die Bedingung (4.21) läßt sich leichter mit $m \ll 1$ erfüllen. Günstige Werte für m liegen also in der Nähe von 1.

Der sechsdekadige Kurbelwiderstand der verwendeten Wheatstonebrücke hat einen Gesamtwiderstand von $112 \text{ k}\Omega$. Die Thermistoren wurden nun so ausgewählt, daß auch bei der tiefsten Meßtemperatur noch ein genügend großer Wert n an der Brücke einstellbar ist. Durch den Einbau der beiden $4,7 \text{ k}\Omega$ -Thermistoren wurde erreicht, daß ab 285 K aufwärts für n der Wert 10 realisierbar ist. Mit $n=10$ ergibt sich bei 300 K aus (4.33) erst für Temperaturänderungen von etwa 6 K ein brückenbedingter Linearitätsfehler von 1% , so daß der gesamte Linearitätsfehler in diesem Falle etwa 2% beträgt.

Da der Eingangswiderstand des verwendeten Digitalvoltmeters in allen Meßbereichen $30 \text{ M}\Omega$ beträgt, ist das Widerstandsverhältnis p stets größer als 1000, so daß der Meßfehler nach (4.20) vernachlässigbar klein ist. Mit $n=10$ ergeben sich aus (4.31) und (4.27) maximal zulässige Speisespannungen von $10,5$ bis $3,5 \text{ V}$ im Temperaturbereich von 280 bis 350 K . Mit den daraus folgenden Abgriffwiderständen R_A läßt sich die Bedingung (4.18) gerade einhalten. Die relative Änderung der Speisespannung übersteigt jedoch erst für Temperaturänderungen größer 1 K den Wert von 1% .

Die Einstellung der Brücke für eine bestimmte Ausgangstemperatur erfolgt zunächst durch Bestimmung des den Thermistoren parallelzuschaltenden Widerstandes R_F nach (4.8). Dann wird nach (4.27) und (4.31) die maximal zulässige Speisespannung U_B berechnet. Die Speisespannung wird dann innerhalb dieser Grenze am Spannungsteiler so eingestellt, daß sich nach (4.26) ein möglichst runder Wert für das Verhältnis $U_D/\Delta T$

ergibt. Zur Auswertung von (4.26) wird die Speisespannung nicht am Spannungsteiler abgelesen, sondern exakt gemessen. Bei den durchgeführten Versuchen wurden für den Skalenfaktor $U_D/\Delta T$ Werte von $2\frac{1}{2}$, 5 und 10 mV/K eingestellt. Der Meßbereich des dem Digitalvoltmeter nachgeschalteten Schreibers wird nach den zu erwartenden Temperaturänderungen eingestellt. Die Auflösung bei den Versuchen schwankte demnach zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ K und $2 \cdot 10^{-3}$ K pro Strichbreite der Feder.

5. Versuchsdurchführung und Auswertung

5.1 Messung positiver Mischungsenthalpien

Nachdem das Kalorimeter bei gefüllten Vorratsgefäßen und mit Quecksilber geflutetem Mischgefäß genügend lange thermostatisiert ist, läßt man (bei abgesenktem Hg-Gefäß) die vorzulegende (reine) Komponente A aus der einen Bürette durch Drehen des Zentralhahnes ins Mischgefäß laufen. Befindet sich der Meniskus in der untersten Skala der Bürette, wird der Zulauf gestoppt und die Bürette neu gefüllt. Es muß in das Mischgefäß mindestens soviel Flüssigkeit vorgelegt werden, daß der Magnetrührstab unterhalb der Heizung auf dem Quecksilber frei schwimmen kann. Dazu sind sechs bis sieben Büettenfüllungen notwendig, was einem Volumen von 18,0 bis 19,5 cm³ entspricht. Während des letzten Vorlegeschrittes wird das Quecksilberniveaugefäß kurzfristig angehoben und dabei der Rührer eingeschaltet. Dadurch wird eine mögliche Lufttasche, die sich beim Fluten des Mischgefäßes mit Quecksilber gebildet haben könnte, durch das Ventil in die Bürette gewirbelt, wo sie dann in einer Büettenkugel aus der Flüssigkeit entweicht. Solche Luftblasen, von einer Größe bis zu fünf Büettenskalenteilen, wurden zuweilen beobachtet.

Nach dem Vorlegen wird das Niveaugefäß so eingestellt, daß die Hg-Spiegel im Mischgefäß und im Niveaugefäß ungefähr auf

gleicher Höhe sind, daß also am Zulauf ins Mischgefäß ungefähr Atmosphärendruck herrscht. Nun wird der Rührer eingeschaltet und über Nacht der stationäre Zustand abgewartet. Das Rühren bewirkt im Mischgefäß eine Übertemperatur von 0,05 bis 0,2 K gegenüber der Badtemperatur. Die gemessene Übertemperatur wird um den Effekt korrigiert, den das Rühren durch Änderung der Wärmeübergangsbedingungen an den Thermistoren bewirkt. Er läßt sich dadurch ermitteln, daß der Rührer kurzzeitig ausgeschaltet wird. Dann zeigen die Thermistoren zunächst einen steilen, kleinen Anstieg der Temperatur an und dann, entsprechend der Abkühlung der Flüssigkeit, einen langsamen Abfall. Beim Wiedereinschalten des Rührers erfolgt der umgekehrte Effekt. Aus der Extrapolation des steilen und flachen Teils der Temperaturzeitkurve und durch Mittelung für das Ein- und Ausschalten des Rührers läßt sich der Einfluß der Konvektion auf die Temperaturanzeige der Thermistoren genau genug ermitteln. Dieser Effekt beträgt rund 0,001 K und ist von der Rührleistung sowie vom Quecksilberniveau im Mischgefäß weitgehend unabhängig, bei höheren Rührleistungen also fast von vernachlässigbarer Größenordnung.

Vor Beginn des Zumischens der zweiten Komponente B wird der Vorschub des Temperatur-Schreibers auf 50 mm/min eingestellt. Das zum Zumischen notwendige Druckgefälle wird durch geringfügiges Absenken des Niveaugefäßes erzielt. Das Zumischen dauert etwa 1/4 bis 1 Minute. Temperaturgleichgewicht ist im allgemeinen schon nach einer Minute, spätestens nach $3\frac{1}{2}$ Minuten erreicht. Während des Zumischens wird unter Beobachtung des Schreiberbildes durch Drücken eines Tasters die Heizung impulsweise eingeschaltet, so daß auf dem Schreiber etwa gleichgroße Ausschläge um die Mittellage (Ausgangstemperatur) erfolgen. Die Amplitude dieser Ausschläge kann in der Größenordnung der Temperaturänderung liegen, die sich bei völlig adiabatem Mischen ergeben würde. Während des Heizvorganges ist also die Temperaturanzeige der Thermistoren,

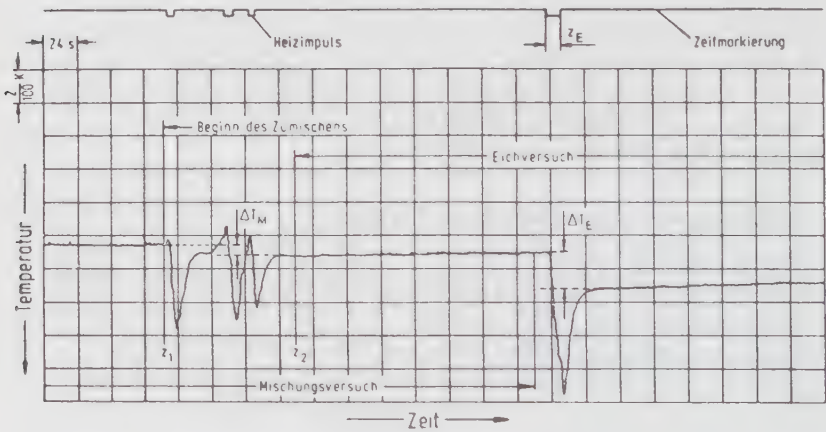
die in unmittelbarer Nähe der Heizung liegen, wegen des starken Temperaturgradienten an der Heizung für die Energiebilanz des Mischgefäßes nicht repräsentativ. Deswegen kann die erwünschte Isothermie des Mischungsvorganges auch nur erreicht werden, wenn die Heizung nur impulsweise eingeschaltet wird, so daß die Temperaturgradienten zwischenzeitlich größtenteils wieder abgebaut werden.

Die Heizspannung wird vor dem Versuch so eingestellt, daß sich Heizzeiten von 10 bis maximal 200 sec ergeben. Aus diesem Grund, und auch weil der Schreiberbereich schon vor dem Versuch günstig gewählt werden muß, sollte die Größenordnung des zu erwartenden Meßwertes der Mischungsenthalpie schon vor der Messung bekannt sein.

Nach Beendigung des Zumischens bildet sich sehr schnell eine Gerade ("Konstanter Gang") aus, die im allgemeinen parallel zur Ausgangstemperatur verläuft. Das heißt, der verbleibende Temperaturunterschied zwischen End- und Anfangstemperatur ist im Verhältnis zu der durch das Rühren bewirkten Über- temperatur des Mischgefäßes so klein und die Adiabasie des Mischgefäßes so groß, daß sich der Wärmefluß zwischen Mischgefäß und Thermostat nur unmerklich ändert. Auch die Tatsache, daß sich durch das Absenken des Hg-Spiegels und die Veränderung der Konzentration im Mischgefäß die Rührleistung sowie die Wärmedurchgangszahl des Mischgefäßes etwas ändern, ist dabei von unmerklichem Einfluß. Erst bei sehr kleinen Mischungsenthalpien (z.B. Benzol-Dichloräthan) und entsprechend hoher Temperaturauflösung auf dem Schreiber verläuft die Schlußgerade nicht mehr parallel, sondern leicht geneigt ($\dot{T} < 5 \cdot 10^{-5}$ K/s) zur Anfangsgeraden. Dann kann die verbleibende Temperaturdifferenz nicht mehr eindeutig als Abstand zweier Parallelen ermittelt werden. Vielmehr wird die Endgerade bis zum Mischungsbeginn rückwärts verlängert und als maßgebende Temperaturdifferenz der Wert in der Mitte des Mischungsversuchs abgelesen. Der dabei mögliche Fehler wird

umso kleiner, je kürzer insgesamt die Versuchszeit, d.h., die Zeit bis zur Ausbildung der Endgeraden ist.

Im allgemeinen wird sich die Temperatur nach dem Mischungsversuch von der Ausgangstemperatur unterscheiden. Um diesen Effekt energetisch erfassen zu können, wird nach jedem Mischungsversuch ein Eichversuch angeschlossen (Bild 6).



Zumischen von Benzol zu 1,2-Dichlorathan bei 318,15K

Stoffmengengehalte: vorher: $x_B = 0,2863$; nachher: $x_B = 0,3509$

Heizleistung: 200,37mW

Bild 6: Schreiberbild eines Meßpunktes

Hat sich die Endgerade etwa 2 Minuten lang ausgebildet, wird die Heizung für eine Zeit eingeschaltet, die in etwa der Heizzeit des Mischungsversuches entspricht. Da das Ziel des Eichversuchs nicht in der Isothermie des Vorganges, sondern vielmehr in der raschen Hebung des Temperaturniveaus liegt, wird zweckmäßigerweise nicht impulsweise, sondern kontinuierlich mit derselben Heizspannung wie im Mischungsversuch ge-

heizt. Dabei kann die Heizspannung am Digitalvoltmeter genau abgelesen werden und evtl. mit der vor dem Versuch gemessenen Heizspannung verglichen werden. Wie sich gezeigt hat, genügt jedoch die Messung der Heizspannung während des Eichversuchs wegen ihrer guten Konstanz.

Daß die Heizzeit im Eichversuch ungefähr so groß wie im Mischungsversuch gewählt wird, bringt den Vorteil mit sich, daß durch die im Eichversuch ermittelte Korrektur der im Mischungsversuch zugeführten elektrischen Energie gewisse Unwägbarkeiten, wie Wärmeabfluß durch den Stopfen während des Heizens, größtenteils miterfaßt werden. Die verbleibende Temperaturänderung im Mischungsversuch beschränkte sich auf 0 bis 0,02 K bei den kleinen und 0 bis 0,06 K bei den größeren Mischungsenthalpien. Die Temperaturanstiege bei den Eichversuchen lagen zwischen 0,01 und 0,06 K.

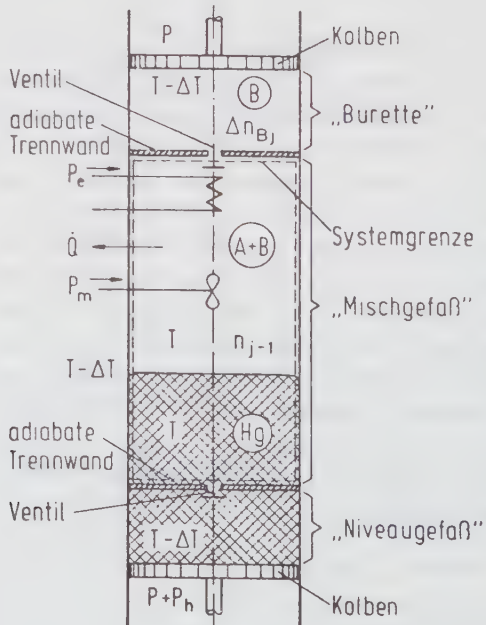
Weil die Heizung sich in der Mitte des oberen Teils des Gefäßes befindet, verringert sich dort die Wirkung des Rührers mit abnehmendem Quecksilberspiegel. Um den Temperaturgradienten während des Heizens nicht zu groß werden zu lassen und um den Temperatúrausgleich nach dem Zumischen zu beschleunigen, wird daher nach dem Eichversuch die Rührergeschwindigkeit etwas erhöht, so daß nach sechs Messungen die durch das Rühren bedingte Übertemperatur des Mischgefäßes bis zu 0,7 K betragen kann. Nach der Erhöhung der Rührleistung muß erst der neue, stationäre Zustand abgewartet werden, bevor der nächste Meßpunkt aufgenommen werden kann. Weil dazu bis zu 3 Stunden notwendig sind, wird das Temperaturniveau durch Heizen soweit angehoben, bis man sich in der Nähe des neuen, stationären Zustandes befindet. Dadurch kann die Zeit zwischen zwei Versuchen bis auf etwa eine halbe Stunde verkürzt werden.

5.2 Energiebilanz

Da die Ermittlung eines Meßpunktes im allgemeinen aus zwei Teilversuchen besteht (Mischungs- und Eichversuch, vergleiche Bild 6), wird die Energiebilanz für die beiden Teilversuche getrennt erstellt. Um die Energiebilanz für die Zustandsänderung des Kalorimetersystems zwischen Anfangs- und Endzustand eines Versuchs anschreiben zu können, wird das Mischgefäß einschließlich der zuführenden Bürette und des Quecksilber-Niveaugefäßes als Modell idealisiert (Bild 7). Sämtliche in dem Modell gemachten Vereinfachungen gegenüber der Wirklichkeit müssen in Form von Korrekturgliedern in der Energiebilanz berücksichtigt oder in ihrem Einfluß durch eine Fehlerbetrachtung so genau wie möglich abgeschätzt werden.

Bild 7:

Idealisiertes Modell
des Kalorimeters
(bei Beginn des Zu-
mischens)



Der stationäre Zustand des Kalorimetersystems vor dem Mischungsversuch ist dadurch gekennzeichnet, daß der durch den Temperaturunterschied ΔT zwischen Mischgefäß und umgebendem Bad bedingte Wärmestrom $\dot{Q}$ der mechanischen Rührleistung P_m entspricht:

$$\dot{Q} + P_m = 0 \quad (5.1)$$

Für die Gleichung (5.1) ist die Vorzeichenregelung, die im folgenden beibehalten wird, so getroffen worden, daß grundsätzlich alle in das System strömenden Energien positiv und alle aus dem System abströmenden Energien negativ sind.

Nach dem Mischungsversuch befindet sich das Mischgefäß in einem Zustand, der sich kaum von einem stationären Zustand unterscheidet (siehe Bild 6). Vom Beginn des Zumischens an stellt das Mischgefäß ein offenes System dar, das einen instationären Prozeß durchläuft. Bezeichnet man mit z_1 den Zeitpunkt bei Beginn des Zumischens und mit z_2 den Zeitpunkt, an dem sich das neue Temperaturgleichgewicht $T + \Delta T_M$ ausgebildet hat (Bild 6), dann gilt bei Vernachlässigung kinetischer Energien für die Energieänderung des Systems (Bild 7)

$$\begin{aligned} & \int_{z_1}^{z_2} \left\{ \dot{Q} + P_m + P_e + (\bar{U}_B + p_B \bar{V}_B + \bar{E}_{\text{pot},B}) \dot{n}_B - (\bar{U}_{\text{Hg}} + p_{\text{Hg}} \bar{V}_{\text{Hg}} + \bar{E}_{\text{pot,Hg}}) \dot{n}_{\text{Hg}} \right\} dz \\ & = U_2 - U_1 + E_{\text{pot},2} - E_{\text{pot},1} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Bei der Auswertung dieser Energiebilanz wird davon ausgegangen, daß die zeitlichen Änderungen der Energieströme $\dot{Q}$ und P_m vernachlässigbar gering sind, so daß die Gleichung (5.1) stets gültig ist. Damit vereinfacht sich die Bilanz zu

$$\begin{aligned} & \int_{z_1}^{z_2} \left\{ P_e + (\bar{U}_B + p_B \bar{V}_B + \bar{E}_{\text{pot},B}) \dot{n}_B - (\bar{U}_{\text{Hg}} + p_{\text{Hg}} \bar{V}_{\text{Hg}} + \bar{E}_{\text{pot,Hg}}) \dot{n}_{\text{Hg}} \right\} dz \\ & = U_2 - U_1 + E_{\text{pot},2} - E_{\text{pot},1} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Wird die Bezugsebene für die potentiellen Energien in den offenen Querschnitt am Quecksilberauslauf (Boden des Mischgefäßes) gelegt, dann wird mit dem Stoffstrom $\dot{n}_{\text{Hg}}$ keine potentielle Energie über die Systemgrenze transportiert. Wegen der kleinen geodätischen Höhenunterschiede darf dann auch die potentielle Energie der Meßflüssigkeiten gegenüber der des Quecksilbers mit seiner 10 bis 20 mal größeren Dichte vernachlässigt werden. Die Energiegleichung (5.3) läßt sich also weiter vereinfachen zu

$$\int_{z_1}^{z_2} \left[p_e + (\bar{U}_B + p_B \bar{V}_B) \dot{n}_B - (\bar{U}_{\text{Hg}} + p_{\text{Hg}} \bar{V}_{\text{Hg}}) \dot{n}_{\text{Hg}} \right] dz$$

$$= U_2 - U_1 + E_{\text{pot},2}^* - E_{\text{pot},1}^* \quad (5.4)$$

wobei die potentielle Energie E_{pot}^* des Systems nur noch durch die Höhe des Quecksilberspiegels im Mischgefäß bestimmt wird.

Bezeichnet man mit Δn_{Hg} die im Zeitraum $(z_2 - z_1)$ aus dem Mischgefäß abströmende und mit n_{Hg} die im Mischgefäß verbleibende Quecksilbermenge, dann ergibt sich mit F als der Querschnittsfläche des zylindrischen Mischgefäßes für die potentiellen Energien des Systems entsprechend der Schwerpunkthöhe des Quecksilbers

$$E_{\text{pot},2}^* = n_{\text{Hg}} M_{\text{Hg}} \cdot g \cdot \frac{n_{\text{Hg}} \bar{V}_{\text{Hg}} (T + \Delta T_M)}{F \cdot 2} = \frac{g}{2F} \cdot n_{\text{Hg}}^2 M_{\text{Hg}} \bar{V}_{\text{Hg}} (T + \Delta T_M) \quad (5.5)$$

$$E_{\text{pot},1}^* = \frac{g}{2F} (n_{\text{Hg}} + \Delta n_{\text{Hg}})^2 M_{\text{Hg}} \bar{V}_{\text{Hg}} (T) \quad (5.6)$$

Bei Vernachlässigung der Dichteänderung des Quecksilbers infolge der kleinen Temperaturänderung ΔT_M folgt

$$E_{\text{pot},2}^* - E_{\text{pot},1}^* = - \frac{g}{2F} \Delta n_{\text{Hg}} (n_{\text{Hg}} + \Delta n_{\text{Hg}}) M_{\text{Hg}} \bar{V}_{\text{Hg}} (T) \quad (5.7)$$

Zur Auswertung des Integrals in (5.4) müssen Temperatur und Druck in den offenen Querschnitten der Systemgrenze als Funk-

tion der Zeit bekannt sein. Für das Quecksilber wird die Annahme getroffen, daß es mit der anfangs im Mischgefäß herrschenden Temperatur T abströmt. Diese Annahme ist gerechtfertigt, weil der größte Teil des in der Zeit $(z_2 - z_1)$ abströmenden Quecksilbers gleich zu Beginn dieser Zeitspanne im 5- bis 10-ten Teil der Zeit $(z_2 - z_1)$ verdrängt wird. In dieser kurzen Zeit hat sich das neue Temperaturgleichgewicht $(T + \Delta T_M)$ noch nicht ausgebildet. Des weiteren strömt das Quecksilber vom tiefsten Punkt des Mischgefäßes ab, also aus derjenigen Zone des Mischgefäßes, die von der oberen Zone mit ihren großen Temperaturschwankungen (infolge Heizens und Zumischens) am weitesten entfernt liegt.

Für die Temperatur der zuströmenden Komponente B darf nicht, wie in Bild 7 angedeutet, die Badtemperatur $T - \Delta T$ angenommen werden. Vielmehr muß zwei Umständen Rechnung getragen werden:

- 1) In den Verbindungsteilen zwischen Mischgefäß und Büretten (Stopfen, Hähne, Glashals) fließt der größte Teil des aus dem Mischgefäß abströmenden Wärmestroms $\dot{Q}$. Durch diesen Wärmestrom wird die zufließende Komponente B im Übergangsstück vorgewärmt. Während des Zumischens wird also ein Teil des Wärmeverlustes als Enthalpie ins Mischgefäß zurücktransportiert.
- 2) Da die Büretten höchstens bis zum Ende der untersten Skala auslaufen dürfen, wird die in der Bürette verbleibende Restflüssigkeit nach dem Mischungsversuch im Laufe der Zeit einen Temperaturgradienten längs der Auslaufkapillare annehmen, also im Mittel eine höhere Temperatur als die Badtemperatur haben. Aus diesem Grund wurden die Büretten auch erst jeweils unmittelbar vor Beginn eines Mischungsversuches aus dem Vorratsgefäß, dessen Flüssigkeitsreservoir sich in genügender Entfernung über dem Mischgefäß befindet, neu gefüllt.

Für die Temperatur der zuströmenden Komponente B im offenen Querschnitt der Systemgrenze wird also zunächst die unbekannte

Temperatur T_B eingeführt, welche zwischen der Temperatur T und der Badtemperatur $T - \Delta T$ liegt und als unabhängig von der Zeit angenommen wird.

Bei der Berechnung des Druckes p_{Hg} im Quecksilberauslauf wird der hydrostatische Druck der Meßsubstanzen vernachlässigt gegenüber dem hydrostatischen Druck p_h des Quecksilbers mit seiner 10 bis 20 mal höheren Dichte. Im System der Meßsubstanzen herrscht also der konstante Druck p , womit sich für die Bilanzgleichung (5.4) folgende Identitäten ergeben:

$$p_B = p \quad (5.8)$$

$$p_{Hg} = p + p_h = p + \frac{g}{F} n_{Hg}^* M_{Hg} \quad (5.9)$$

Dabei bedeutet n_{Hg}^* die zu einem bestimmten Zeitpunkt im Mischgefäß vorhandene Quecksilbermenge. Sie nimmt mit zunehmendem Quecksilberdurchsatz durch die Systemgrenze ab, so daß gemäß (5.4) gilt

$$\begin{aligned} p_{Hg} \bar{V}_{Hg} (T) \dot{n}_{Hg} dz &= p_{Hg} \bar{V}_{Hg} (T) dn_{Hg} = -p_{Hg} \bar{V}_{Hg} (T) dn_{Hg}^* \\ &= p \bar{V}_{Hg} (T) dn_{Hg} - p_h \bar{V}_{Hg} (T) dn_{Hg}^* \end{aligned} \quad (5.10)$$

Damit ergibt sich für die Verschiebearbeit aus dem hydrostatischen Druckanteil

$$\begin{aligned} - \int_{z_1}^{z_2} p_h \bar{V}_{Hg} \dot{n}_{Hg} dz &= \int_{n_{Hg} + \Delta n_{Hg}}^{n_{Hg}} p_h \bar{V}_{Hg} (T) dn_{Hg}^* = \frac{g}{F} M_{Hg} \bar{V}_{Hg} (T) \int_{n_{Hg} + \Delta n_{Hg}}^{n_{Hg}} n_{Hg}^* dn_{Hg}^* \\ &= - \frac{g}{2F} \Delta n_{Hg} (n_{Hg} + \Delta n_{Hg}) M_{Hg} \bar{V}_{Hg} (T) \end{aligned} \quad (5.11)$$

Mit (5.7) bis (5.11) vereinfacht sich die Energiebilanz (5.4) zu

$$\int_{z_1}^{z_2} \left[p_e + (\bar{U}_B + p \bar{V}_B) \dot{n}_B - (\bar{U}_{Hg} + p \bar{V}_{Hg}) \dot{n}_{Hg} \right] dz = U_2 - U_1 \quad (5.12)$$

Für die im Mischungsversuch während der Heizzeit z_M zugeführte, elektrische Arbeit W_M folgt mit den Heizwiderständen R_H und $R_{H,eff}$ nach (3.1) und (3.2)

$$W_M = \int_{z_1}^{z_2} P_e dz = P_e \cdot z_M = I_H^2 \cdot R_{H,eff} \cdot z_M = \left(\frac{U_H}{R_H}\right)^2 \cdot R_{H,eff} \cdot z_M \quad (5.13)$$

Da die Zustandsgrößen der die Systemgrenze überschreitenden Stoffströme als unabhängig von der Zeit angenommen wurden, folgt mit (5.13) aus der Energiebilanz (5.12) für den j-ten Versuch

$$W_M + \left[\bar{U}_B(T_B) + p\bar{V}_B(T_B) \right] \Delta n_{Bj} - \left[\bar{U}_{Hg}(T) + p\bar{V}_{Hg}(T) \right] \Delta n_{Hg} = U_2 - U_1 \quad (5.14)$$

Zum Zeitpunkt z_1 liegt im Mischgefäß ein Gemisch aus den Komponenten A und B der Zusammensetzung x_{j-1} vor, wobei sich der Stoffmengengehalt x stets auf die Komponente B beziehen soll. Durch das Zumischen der Stoffmenge Δn_{Bj} verändert sich die Stoffmenge des Gemisches von n_{j-1} auf n_j . Dabei steigt der Stoffmengengehalt der Komponente B von x_{j-1} auf x_j an. Es gelten also die drei Stoffmengenbilanzen:

$$\text{Komponente A:} \quad (1-x_j)n_j = (1-x_{j-1})n_{j-1} \quad (5.15)$$

$$\text{Komponente B:} \quad x_j \cdot n_j = x_{j-1}n_{j-1} + \Delta n_{Bj} \quad (5.16)$$

$$\text{Gemisch A+B:} \quad n_j = n_{j-1} + \Delta n_{Bj} \quad (5.17)$$

Für die inneren Energien U_1 und U_2 gilt:

$$U_1(T) = n_{j-1} \left[(1-x_{j-1})\bar{U}_A(T) + x_{j-1}\bar{U}_B(T) + \bar{U}^E(T, x_{j-1}) \right] + (n_{Hg} + \Delta n_{Hg})\bar{U}_{Hg}(T) \quad (5.18)$$

$$U_2(T + \Delta T_M) = n_j \left[(1-x_j)\bar{U}_A(T + \Delta T_M) + x_j\bar{U}_B(T + \Delta T_M) + \bar{U}^E(T + \Delta T_M, x_j) \right] + n_{Hg}\bar{U}_{Hg}(T + \Delta T_M) \quad (5.19)$$

Mit den Stoffmengenbilanzen (5.15) und (5.16) folgt für die Änderung der inneren Energie des Systems im j-ten Mischungsversuch

$$\begin{aligned}
 U_2 - U_1 &= n_j \left\{ (1-x_j) \left[\bar{U}_A(T+\Delta T_M) - \bar{U}_A(T) \right] + x_j \left[\bar{U}_B(T+\Delta T_M) - \bar{U}_B(T) \right] \right. \\
 &\quad \left. + \bar{U}^E(T+\Delta T_M, x_j) - \bar{U}^E(T, x_j) \right\} + \Delta n_{Bj} \bar{U}_B(T) \\
 &\quad + n_j \bar{U}^E(T, x_j) - n_{j-1} \bar{U}^E(T, x_{j-1}) + n_{Hg} \left[\bar{U}_{Hg}(T+\Delta T_M) - \bar{U}_{Hg}(T) \right] \\
 &\quad - \Delta n_{Hg} \bar{U}_{Hg}(T) \\
 &\equiv n_j \left[\bar{U}_j(T+\Delta T_M) - \bar{U}_j(T) \right] + n_{Hg} \left[\bar{U}_{Hg}(T+\Delta T_M) - \bar{U}_{Hg}(T) \right] \\
 &\quad + n_j \bar{U}^E(T, x_j) - n_{j-1} \bar{U}^E(T, x_{j-1}) + \Delta n_{Bj} \bar{U}_B(T) - \Delta n_{Hg} \bar{U}_{Hg}(T) \quad (5.20)
 \end{aligned}$$

Mit (5.20) folgt aus der Energiebilanz (5.14)

$$\begin{aligned}
 W_M &= n_j \bar{U}^E(T, x_j) - n_{j-1} \bar{U}^E(T, x_{j-1}) + \Delta n_{Bj} \left[\bar{U}_B(T) - \bar{U}_B(T_B) \right] \\
 &\quad + n_j \left[\bar{U}_j(T+\Delta T_M) - \bar{U}_j(T) \right] + n_{Hg} \left[\bar{U}_{Hg}(T+\Delta T_M) - \bar{U}_{Hg}(T) \right] \\
 &\quad + p \left[\Delta n_{Hg} \bar{V}_{Hg}(T) - \Delta n_{Bj} \bar{V}_B(T_B) \right] \quad (5.21)
 \end{aligned}$$

Der Ausdruck in der letzten Klammer stellt die Differenz zwischen verdrängtem Quecksilbervolumen und zugeströmtem Volumen der Komponente B dar. Diese Differenz ergibt sich aufgrund der thermischen Expansion der reinen Komponente B (Erhöhung der Temperatur von T_B auf T), aufgrund des Mischungsvolumens bei der Temperatur T und aufgrund der thermischen Expansion der neuen Mischung sowie des im Mischgefäß verbliebenen Quecksilbers (Erhöhung der Temperatur von T auf $T+\Delta T_M$):

$$\begin{aligned}
 \Delta n_{Hg} \bar{V}_{Hg}(T) - \Delta n_{Bj} \bar{V}_B(T_B) &= \Delta n_{Bj} \left[\bar{V}_B(T) - \bar{V}_B(T_B) \right] + n_j \bar{V}^E(T, x_j) \\
 &\quad - n_{j-1} \bar{V}^E(T, x_{j-1}) + n_j \left[\bar{V}_j(T+\Delta T_M) - \bar{V}_j(T) \right] + n_{Hg} \left[\bar{V}_{Hg}(T+\Delta T_M) - \bar{V}_{Hg}(T) \right] \quad (5.22)
 \end{aligned}$$

Mit (5.22) erhält man schließlich aus (5.21) als Energiebilanz für den Mischungsversuch

$$\begin{aligned} W_M &= n_j \bar{H}^E(T, x_j) - n_{j-1} \bar{H}^E(T, x_{j-1}) + \Delta n_{Bj} \left[\bar{H}_B(T) - \bar{H}_B(T_B) \right] \\ &\quad + n_j \left[\bar{H}_j(T + \Delta T_M) - \bar{H}_j(T) \right] + n_{Hg} \left[\bar{H}_{Hg}(T + \Delta T_M) - \bar{H}_{Hg}(T) \right] \\ &= n_j \bar{H}^E(T, x_j) - n_{j-1} \bar{H}^E(T, x_{j-1}) + \Delta n_{Bj} \cdot \bar{C}_{p,B} \cdot (T - T_B) \\ &\quad + (n_j \bar{C}_{pj} + n_{Hg} \bar{C}_{p,Hg}) \Delta T_M \end{aligned} \quad (5.23)$$

Im anschließenden Eichversuch bleibt der obere Zulauf zum Mischgefäß geschlossen. Verschiebearbeit wird also nur am Quecksilberauslauf geleistet. Nimmt man auch dabei an, daß das Quecksilber mit der Anfangstemperatur $T + \Delta T_M$ aus dem Mischgefäß abströmt, dann ergibt sich analog zur Ableitung von (5.23) als Energiebilanz für den Eichversuch

$$W_E = (n_j \bar{C}_{pj} + n_{Hg} \bar{C}_{p,Hg}) \Delta T_E \quad (5.24)$$

In (5.24) müßte statt n_{Hg} eigentlich die nach dem Eichversuch im Mischgefäß verbliebene Quecksilbermenge stehen. Es fließen im Eichversuch jedoch maximal $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ Quecksilber aus dem Mischgefäß, was in der Energiebilanz maximal 10^{-4} J entspricht. Aus den beiden Energiebilanzen (5.23) und (5.24) für die Teilversuche ergibt sich als Gesamtbilanz für einen Meßpunkt

$$W_M - W_E \frac{\Delta T_M}{\Delta T_E} = n_j \bar{H}^E(T, x_j) - n_{j-1} \bar{H}^E(T, x_{j-1}) + \Delta n_{Bj} \cdot \bar{C}_{p,B} \cdot (T - T_B) \quad (5.25)$$

Da die Heizleistung P_e im Mischungsversuch und im Eichversuch stets gleich belassen werden, kann die linke Seite von (5.25) durch Einführung einer "effektiven Heizzeit" zusammengefaßt werden zu

$$W = W_M - W_E \frac{\Delta T_M}{\Delta T_E} = P_e (z_M - z_E \frac{\Delta T_M}{\Delta T_E}) \equiv P_e \cdot z_{\text{eff}} \quad (5.26)$$

Der aus dem Mischgefäß ans Bad übergehende Wärmestrom $\dot{Q}$

ist der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Mischgefäß und Bad proportional. Entsprechend ist auch die Wärme, welche im Übergangsstück zwischen Bürette und Mischgefäß an die ins Mischgefäß fließende Komponente B übertragen wird, ungefähr proportional zur Temperaturdifferenz ΔT . Wie groß dabei die Erwärmung von $T - \Delta T$ auf T_B sein wird, hängt sowohl von der Zulaufgeschwindigkeit als auch von der spezifischen Wärmekapazität der Komponente B ab. Die Zulaufgeschwindigkeit läßt sich nur in beschränktem Maße reproduzieren. Des weiteren findet die Vorwärmung der Komponente B teilweise schon vor dem Mischungsversuch statt, weil die Büretten nicht ganz auslaufen dürfen. Angesichts dieser Unwägbarkeiten genügt es, das Verhältnis von $(T - T_B)$ zu ΔT durch einen für alle Stoffe und alle Versuchsbedingungen gültigen Proportionalitätsfaktor γ zu erfassen. Damit folgt aus den Beziehungen (5.25) und (5.26) für den j-ten Meßpunkt

$$W_j = n_j \bar{H}^E(T, x_j) - n_{j-1} \bar{H}^E(T, x_{j-1}) + \gamma \cdot \Delta n_{Bj} \cdot \bar{C}_{p,B} \cdot \Delta T \quad (5.27)$$

Die Stoffmenge Δn_{Bj} wird volumetrisch bestimmt:

$$\Delta n_{Bj} = \frac{\rho_B \cdot V_{Bj}}{M_B} \quad (5.28)$$

Die Dichtewerte der Meßsubstanzen müssen also für die in Frage kommenden Temperaturen bekannt sein oder gemessen werden. Weil die 15 mm lange Bohrung des Stopfens nur einen Durchmesser von 0,7 mm hat und im obersten Punkt in der Mitte des Mischgefäßes mündet (geringe Turbulenz), wird davon ausgegangen, daß sich die am Ende des Zumischens im Stopfen befindliche Flüssigkeit nicht mit derjenigen im Mischgefäß mischt, sondern dort bleibt. Von dieser Annahme wird auch ausgegangen, wenn es sich dabei um die Komponente höherer Dichte handelt. Beim Ablesen der Bürette vor und nach dem ersten Zumischen muß also berücksichtigt werden, daß sich der Referenz- oder Auslaufpunkt der Bürette geändert hat (Totvolumen von Stopfen und Zentralhahn: $0,048 \text{ cm}^3$).

Der Faktor γ wird dadurch bestimmt, daß eine reine Substanz derselben reinen Substanz im Mischgefäß zugemischt wird. Aus (5.27) folgt für derartige Versuche

$$W = \gamma \cdot \Delta n \cdot \bar{c}_p \cdot \Delta T \quad (5.29)$$

Der Faktor γ wurde durch Mittelwertbildung aus neun Versuchen ermittelt, wobei hochreines Wasser (Leitfähigkeit $1,1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; Tripelpunkt: 273,16 K) aus beiden Büretten demselben Wasser im Mischgefäß zugemischt wurde.

Bei 25 °C ($c_{p, \text{H}_2\text{O}} = 4,180 \text{ J/gK}$; $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9971 \text{ g/cm}^3$ [181]) ergab sich mit Temperaturdifferenzen ΔT von 0,15 bis 1,3 K

$$\gamma = 0,885 \pm 0,05 \quad (5.30)$$

Die Standardabweichung lag bei 3%. Daraus folgt auch, daß mit dem Kalorimeter c_p -Messungen von Flüssigkeiten nur mit dieser mittleren Genauigkeit durchführbar sind. Die Einzelabweichung kann bis zu 10% und darüber liegen, wenn die Flüssigkeit aus der Bürette wesentlich langsamer als mit dem bei den Messungen stets angestrebten Mittelwert von etwa $15 \text{ cm}^3/\text{min}$ dem Mischgefäß zufließt.

Die Versuchsdauer oder Mischungsgeschwindigkeit beeinflusst die Meßwerterfassung bei allen Mischungskalorimetern. Auch bei den Flußkalorimetern moderner Bauart müssen zur Erhöhung der Genauigkeit durch umfangreiche Messungen Eichkonstanten ermittelt werden, die nicht nur von der Strömungsgeschwindigkeit, sondern auch von der Dichte und der isobaren Wärmekapazität der Flüssigkeiten abhängen [10;13]. Beim ersten Quecksilber-Verdrängungskalorimeter [4] wurde der γ -Wert zu $0,7 \pm 0,05$, also wesentlich ungünstiger als nach (5.30), ermittelt.

Mit (5.28) ergibt sich für die Energie Q_j , die zur Erwärmung der zugemischten Komponente B im j -ten Mischungsversuch notwendig ist,

$$Q_j = \gamma \cdot \Delta n_{Bj} \cdot \bar{c}_{p,B} \cdot \Delta T = \gamma \cdot \rho_B \cdot c_{p,B} \cdot \Delta V_{Bj} \cdot \Delta T \quad (5.31)$$

Für den n-ten Meßpunkt folgt damit aus (5.27) in vereinfachter Schreibweise

$$n \bar{H}_n^E = n_{n-1} \bar{H}_{n-1}^E + W_n - Q_n \quad (5.32)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Anfangstemperatur im Mischgefäß für alle n Mischungsversuche konstant war, folgt aus der Rekursionsformel (5.32) für die molare Mischungsenthalpie bei dem nach dem n-ten Zumischen im Mischgefäß vorliegenden Stoffmengengehalt

$$\bar{H}^E = \frac{\sum_{j=1}^n (W_j - Q_j)}{n_n} = \frac{\sum_{j=1}^n (W_j - Q_j)}{n_A + n_{Bn}} = \frac{\sum_{j=1}^n (W_j - Q_j)}{\sum_{i=1}^m \Delta n_i + \sum_{j=1}^n \Delta n_j} \quad (5.33)$$

In (5.33) wurde berücksichtigt, daß die vor dem ersten Zumischen im Mischgefäß vorhandene Substanzmenge n_A der reinen Komponente A nicht auf einmal, sondern nur in Schritten von Δn_i vorgelegt werden kann ($m=6 \div 7$). Die Indizes A und B für die Stoffmengen Δn werden forthin weggelassen, da mit dem Laufindex i nur Vorlegeschritte der Komponente A und mit dem Laufindex j nur Zumischungen der Komponente B gezählt werden. Für die nach dem n-ten Mischungsversuch im Mischgefäß vorliegenden Stoffmengengehalte gilt

$$x_n = \frac{n_{Bn}}{n_A + n_{Bn}} = \frac{\sum_{j=1}^n \Delta n_j}{\sum_{i=1}^m \Delta n_i + \sum_{j=1}^n \Delta n_j} \quad (5.34)$$

$$1 - x_n = \frac{n_A}{n_A + n_{Bn}} = \frac{\sum_{i=1}^m \Delta n_i}{\sum_{i=1}^m \Delta n_i + \sum_{j=1}^n \Delta n_j} \quad (5.35)$$

5.3 Partielle Mischungsenthalpien

Aus der Rekursionsformel (5.32) folgt für die Änderung der Mischungsenthalpie beim n-ten Zumischen

$$\Delta \bar{H}_n^E = n_n \bar{H}_n^E - n_{n-1} \bar{H}_{n-1}^E = W_n - Q_n \quad (5.36)$$

Für die partielle, molare Mischungsenthalpie der zugemischten Komponente B gilt demnach im Punkt n bzw. n-1

$$h_B^E \equiv \left(\frac{\partial H^E}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_A} = \lim_{\Delta n_B \rightarrow 0} \frac{\Delta H_n^E}{\Delta n_{Bn}} = \lim_{\Delta n_B \rightarrow 0} \frac{W_n - Q_n}{\Delta n_{Bn}} \quad (5.37)$$

Aus der Beziehung (5.37) folgt unmittelbar, daß sich mit einem Verdünnungskalorimeter partielle Mischungsenthalpien in guter Näherung direkt messen lassen, wenn die zugemischte Substanzmenge Δn_B genügend klein gewählt wird. Trägt man die Werte $(W_j - Q_j) / \Delta n_{Bj}$ über dem mittleren Stoffmengen-gehalt $(x_{j-1} + x_j) / 2$ auf, dann entspricht die gewonnene Kurve ungefähr der $h_B^E(x)$ -Kurve. Aus ihr läßt sich jeweils vor dem nächsten Meßpunkt die zum Einhalten isothermer Bedingungen notwendige Kompensationsenergie W durch graphische Extrapolation ermitteln. Dadurch kann die Genauigkeit der Messung, die umso größer ist, je besser die Isothermie des Mischungsvorgangs gewährleistet ist, beträchtlich erhöht werden. Nach der vorabgeschätzten elektrischen Arbeit W wird die Heizspannung U_H so eingestellt, daß die Heizzeit z_{eff} und die Heizpausen zusammen ungefähr der Dauer des Zumischens entsprechen. Die Voreinstellung der Heizspannung ist notwendig, weil die Heizspannung während des Zumischens nicht mehr verändert werden darf. Daher stellt sich das Problem, daß jeweils für den ersten Punkt einer Meßreihe, also an den Rändern des Konzentrationsbereiches, die partielle Mischungsenthalpie möglichst schon bekannt sein sollte.

5.4 Ermittlung der partiellen Mischungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung

In das Mischgefäß werden etwa $37,5 \text{ cm}^3$ vorgelegt (Komponente A). Die Temperaturauflösung des Schreibers wird nach der aus der Molekülstruktur der Gemischpartner zu erwartenden Mischungsenthalpie auf $(0,1 \pm 0,5) \text{ K/mm}$, der Papiervorschub auf $(2 \pm 5) \text{ mm/min}$ eingestellt. Der Rührer bleibt ausgeschaltet. Nach dem Zumischen von etwa $0,5 \text{ cm}^3$ der Komponente B befindet sich gerade kein Quecksilber mehr im Mischgefäß. Nach Schließen des Zentralhahnes wird ungefähr eine Minute intensiv gerührt. Nach weiteren 2 bis 8 Minuten zeichnet sich dann auf dem Schreiber eine gleichmäßige, dem Newtonschen Abkühlungs(Erwärmungs)-gesetz folgende Kurve ab. Nach einer Stunde hat sie sich soweit ausgebildet, daß durch graphische Extrapolation bis zum Beginn des Zumischens der einem adiabaten Mischungsvorgang entsprechende Temperatursprung ΔT_A ermittelt werden kann. Für die Enthalpiebilanz des Vorgangs gilt bei Vernachlässigung der Rührarbeit und unter der Annahme, daß $c_P^E(x) \approx 0$

$$\bar{H}^E(x) \cdot (n_A + \Delta n_B) + (n_A M_A c_{pA} + \Delta n_B M_B c_{pB} + C_K) \cdot \Delta T_A = 0 \quad (5.38)$$

C_K bedeutet die Wärmekapazität des Mischgefäßes einschließlich des Rührstabes. Da die Konzentration x nach dem Versuch sehr klein ist ($x = 0,005 \pm 0,015$), gilt näherungsweise

$$\bar{H}^E(x) \approx x \cdot h_B^E(x=0) = \frac{\Delta n_B}{n_A + \Delta n_B} \cdot h_B^E(x=0) \quad (5.39)$$

Damit folgt für die partielle Mischungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung aus (5.38)

$$h_B^E(x=0) \approx -M_B \cdot \left(\frac{C_K + V_A \rho_A c_{pA}}{\Delta V_B \rho_B} + c_{pB} \right) \cdot \Delta T_A \quad (5.40)$$

Die Kalorimeterkonstante C_K wurde speziell für solche adiabaten Mischungsversuche aus Eichmessungen mit dem Gemisch Benzol-n-Heptan zu $(22 \pm 4) \text{ J/K}$ ermittelt. Für Gemische mit kleinen Mischungsenthalpien kann die Unsicherheit von C_K

noch wesentlich größer werden, weil dann die Rührarbeit nicht mehr von vernachlässigbarer Größenordnung ist. Die Rührarbeit kann jedoch für einen so kurzen, instationären Rührvorgang nur ganz grob abgeschätzt werden.

Kennt man die partielle Mischungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung, so können die bei den isothermen Mischungsversuchen notwendigen elektrischen Energien spätestens nach dem zweiten Meßpunkt durch Extrapolation der $h_B^E(x)$ -Kurve abgeschätzt werden. Beim Zumischen konstanter Substanzmengen Δn_{Bj} , wie es wegen des begrenzten Volumens der Büretten ab dem 4. Meßpunkt stets gehandhabt wird, ist die Energie ($W_j - Q_j$) der partiellen Mischungsenthalpie direkt proportional (unter der Voraussetzung, daß Δn_{Bj} im Sinne von (5.37) genügend klein ist). Dabei ist zu beachten, daß sich die partielle Mischungsenthalpie mit der Konzentration wesentlich stärker ändert als die integrale. Sie kann sogar negative Werte annehmen, obwohl die integrale Mischungsenthalpie im gesamten Konzentrationsgebiet positiv ist.

5.5 Das Messen negativer Mischungsenthalpien

Wenn die negative Mischungsenthalpie gerade ausreicht, die zugeführte, reine Komponente B von der Temperatur T_B auf die Temperatur T des Mischgefäßes zu erwärmen, folgt mit $W_j = 0$ aus (5.31) und (5.37)

$$W_j = 0 : h_B^E = - \gamma_{MB}^M c_{pB} \Delta T \quad (5.41)$$

Die in (5.41) enthaltene Voraussetzung, daß die Substanzmenge Δn_{Bj} im Sinne der Grenzwertbildung nach (5.37) genügend klein ist, wird im folgenden beibehalten. Abgesehen davon, daß es keine geeignete Methode zum Messen negativer Mischungsenthalpien sein kann, die zur Erzielung eines isothermen Mischungsversuches notwendige Übertemperatur ΔT des Mischungsgefäßes zu ermitteln, folgt aus (5.41), daß

diese Übertemperatur bei betragsmäßig größeren negativen Mischungsenthalpien nicht mehr allein durch die mechanische Rührleistung erzielt werden kann. Vielmehr ist beim Messen negativer Mischungsenthalpien der stationäre Zustand des Mischgefäßes dadurch gekennzeichnet, daß stationär gerührt und mit konstanter Leistung $P_{e,st}$ ständig geheizt wird (Stellung 4 des Umschalters nach Bild 4). Für den stationären Zustand des Kalorimetersystems gilt dann statt der Beziehung (5.1) die Gleichung

$$\dot{Q} + P_m + P_{e,st} = 0 \quad (5.42)$$

Da sich die partielle Mischungsenthalpie sehr stark mit der Konzentration ändert, müßte mit $W_j=0$ die Übertemperatur ΔT mit zunehmender Konzentration ständig verändert werden, was nur durch eine Änderung der Badtemperatur erfolgen könnte, wenn die Meßwerte längs einer Isothermen aufgenommen werden sollen. Eine derart unrationelle Arbeitsweise wird vermieden, indem man eine zweckmäßig gewählte Übertemperatur ΔT für die ganze Meßreihe, d.h. für den ganzen Konzentrationsbereich festlegt. Dann muß jedoch zur Erhaltung isothermer Bedingungen die Heizleistung während des Mischungsversuchs geändert werden.

$$P_e = P_{e,st} + \Delta P_e \quad (5.43)$$

Da die Heizspannung während des Mischungsversuchs nicht gemessen werden kann, muß die Änderung ΔP_e der Heizleistung durch impulsweises Umschalten zwischen zwei vorher festgelegten Heizleistungen erfolgen (Stellung 1 des 2-Pol-Schalters nach Bild 4).

Mit (5.42) und (5.43) führt die Energiebilanz (5.2) zu derselben Gleichung (5.27), wenn ab (5.3) statt der elektrischen Leistung P_e jeweils die Leistungsänderung ΔP_e gesetzt wird. Entsprechend (5.26) gilt dann für die maßgebliche, elektrische Arbeit W

$$W = \Delta P_e \cdot z_{\text{eff}} = \Delta P_e (z_M - z_E \frac{\Delta T_M}{\Delta T_E}) \quad (5.44)$$

Kennt man die partielle Mischungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung (aufgrund eines adiabaten Mischungsversuchs), dann ließe sich nach (5.41) die Übertemperatur ΔT für $W_j=0$ festlegen. Bei betragsmäßig kleiner werdender, partieller Mischungsenthalpie müßte dann mit zunehmender Konzentration die zum Einhalten isothermer Mischungsbedingungen notwendige, elektrische Zusatzenergie W_j von Meßpunkt zu Meßpunkt erhöht werden. Bei einer derartigen Festlegung der Übertemperatur nach dem größten Wert von $|h_B^E|$ ist jedoch zu beachten, daß die Heizwicklung eine lokale Wärmequelle darstellt, und somit die Temperaturgradienten im Mischgefäß auch im stationären Zustand mit zunehmendem ΔT größer werden und die Definition einer Mitteltemperatur für das Mischgefäß problematisch wird. Daran ändert auch nichts, daß die durch die Nähe der Heizung bewirkte Übertemperatur des Thermistors durch kurzzeitiges Ausschalten der Heizung ermittelt wird.

Auch der Temperaturgradient zu den Büretten wird mit zunehmendem ΔT so groß, daß der γ -Wert nach (5.30) immer unsicherer wird. Schließlich geht beim Messen negativer Mischungsenthalpien in die Energiebilanz nach (5.33) der nur mit beschränkter Genauigkeit ermittelbare Energieterm Q_j wesentlich stärker ein als die relativ genau zu messende elektrische Energie W_j .

Daher ist es zweckmäßig, die Übertemperatur ΔT kleiner zu wählen, als es der Beziehung (5.41) für $h_B^E(x=0)$ entspricht. Die überschüssige Wärme kann durch impulsweises Ausschalten der Heizung kompensiert werden ($W_j < 0$). Der 2-Pol-Schalter in Bild 4 steht dabei in Stellung 2, so daß der elektronische Zeitmesser die Zeiten addiert, in denen die Heizung ausgeschaltet wird.

Mit betragsmäßig kleiner werdender partieller Mischungs-enthalpie erreicht man dann eine Konzentration, für die näherungsweise gilt: $W_j = 0$. Bei weiterer Abnahme von $|h_B^E|$ muß dann die Isothermie durch impulsweises Erhöhen der Heizleistung erzielt werden. Sieht man dabei eine Verdoppelung der Heizleistung vor, dann gilt für die Meßreihe: $\Delta P_e = \bar{P}_{e,st}$. Bei der Auswertung von (5.44) ist zu beachten, daß bei impulsweisem Ausschalten der Heizung die elektrische Arbeit W_j ein negatives Vorzeichen erhält und zur Ermittlung der effektiven "Aus"-Zeit z_{eff} die Heizung im Eichversuch ebenfalls ausgeschaltet wird.

Wird die Übertemperatur ΔT zu niedrig gewählt, dann reicht das Ausschalten der Heizung während des Zumischens nicht aus, um die überschüssige Wärme zu kompensieren. Die günstigste Übertemperatur ΔT muß also vor Beginn der Versuchsreihe durch Rechnung bestimmt werden. Nach (5.42) gilt für den stationären Zustand des Mischgefäßes

$$\dot{Q} = -(P_{e,st} + P_m) = -k_K \cdot \Delta T \quad (5.45)$$

Bezeichnet man mit Δz die Zeit, in der die Substanzmenge Δn_{Bj} zugemischt wird, dann gilt nach (5.28)

$$\Delta n_{Bj} = \frac{\rho_B \dot{V}_B}{M_B} \cdot \Delta z \quad (5.46)$$

Nimmt man an, daß das Zumischen isotherm erfolgt, bzw. daß der neue stationäre Zustand schon am Ende des Zumischens erreicht ist, daß also entsprechend der Energiebilanz (5.2) gilt: $\Delta z \approx z_2 - z_1$, dann folgt mit $\Delta P_e = -P_{e,st}$ aus (5.37)

$$h_B^E = -M_B \cdot \left[\frac{P_{e,st}}{\rho_B \dot{V}_B} \cdot \frac{z_{eff}}{\Delta z} + \gamma_{c,pB} \Delta T \right] \quad (5.47)$$

Durch Elimination der Heizleistung $P_{e,st}$ folgt aus (5.45) und (5.47) für die Übertemperatur ΔT

$$\Delta T = \frac{-\frac{h_B^E}{M_B} + \frac{P_m}{\rho_B \dot{V}_B} \cdot \frac{z_{eff}}{\Delta z}}{\gamma_{pB}^c + \frac{k_K}{\rho_B \dot{V}_B} \cdot \frac{z_{eff}}{\Delta z}} \quad \text{für} \quad -\frac{h_B^E}{M_B} > \frac{P_m}{k_K} \gamma_{pB}^c \quad (5.48)$$

Die in (5.48) enthaltene Nebenbedingung berücksichtigt, daß stationäres Heizen erst erforderlich wird, wenn die durch das Rühren bedingte Übertemperatur zur Kompensation der Mischungsenthalpie nicht mehr ausreichend ist. Beachtet man, daß der Temperaturgradient in der unmittelbaren Thermistorumgebung sich beim Zumischen möglichst nicht ändern sollte, d.h. daß sich die Isothermie des Vorgangs nur durch impulsweises Ausschalten der Heizung steuern läßt, daß aber andererseits die Zeit $z_2 - z_1$ bis zum Erreichen des neuen stationären Zustandes meist größer ist als die Zeit Δz für das Zumischen, dann kann für das Verhältnis $z_{eff}/\Delta z$ ungefähr der Wert 1 eingesetzt werden. Mit der bekannten partiellen Mischungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung läßt sich dann die Voreinstellung der Übertemperatur ΔT nach (5.49) abschätzen.

$$\Delta T \approx \frac{-\frac{h_B^E(x=0)}{M_B} + \frac{P_m}{\rho_B \dot{V}_B}}{\gamma_{pB}^c + \frac{k_K}{\rho_B \dot{V}_B}} \quad \left(-\frac{h_B^E(x=0)}{M_B} > \frac{P_m}{k_K} \gamma_{pB}^c \right) \quad (5.49)$$

Die Rührleistung P_m und die Wärmedurchgangszahl k_K lassen sich aus Vorversuchen abschätzen. Aus (5.45) wird dann die zur Realisierung der berechneten Übertemperatur notwendige Heizleistung $P_{e,st}$ bestimmt. Entsprechend der Erhöhung der

Rührleistung wird die Heizleistung im Laufe einer Meßreihe etwas zurückgenommen, so daß die Übertemperatur konstant bleibt.

Für das Gemisch Chlorbenzol/Toluol wurde die Übertemperatur ΔT zu 1,15 K, für das Gemisch Chlorbenzol/Äthylbenzol wurde sie zu 2 K gewählt. Da eine zu große Übertemperatur entsprechend große Fehler bedingt, dürfte die hier angewandte Methode zur Messung negativer Mischungsenthalpien bei $h_B^E \approx -1000$ J/mol eine sinnvolle Grenze haben. Um betragsmäßig noch größere negative Mischungsenthalpien messen zu können, müßte die Mischkammer mit einer Wärmesenke (Peltierkühlung) versehen werden.

6. Fehlerrechnung

Der Meßfehler eines Meßwertes f berechnet sich aus den Unsicherheiten der Einflußgrößen $x, y, z, \dots$ zu

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \Delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \cdot \Delta y + \frac{\partial f}{\partial z} \cdot \Delta z + \dots \quad (6.1)$$

Handelt es sich bei den Unsicherheiten $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \dots$ um mittlere Fehler, die aus einer Vielzahl von Messungen mit zufälligen Schwankungen berechnet werden, dann liegt der wahrscheinliche Fehler einer Messung bei

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \cdot \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \cdot \Delta y\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \cdot \Delta z\right)^2 + \dots} \quad (6.2)$$

Da bei der Berechnung der Mischungsenthalpie aus Meßdaten gemäß (5.33) jeder Punkt zwar nur einmal gemessen wird, die Meßdaten aller Punkte aber jeweils in das Ergebnis des folgenden Meßpunktes eingehen, müssen die auf zufälligen Schwankungen beruhenden Meßunsicherheiten nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz (6.2) behandelt werden. Sie werden mit dem Index z gekennzeichnet. Anstatt der wahrschein-

lichen, mittleren Meßunsicherheit wird jedoch die maximal mögliche Unsicherheit herangezogen. Der so berechnete, mittlere Fehler stellt also den maximal möglichen Wert des wahrscheinlichen Fehlers dar.

Nichterfaßbare Meßunsicherheiten, deren Vorzeichen für alle Punkte einer Meßreihe ($j=1,..,n$) gleichgerichtet sind, bedingen eine systematische Abweichung des Meßergebnisses vom wirklichen Wert. Sie werden mit dem Index s gekennzeichnet. Mit ihren Maximalwerten wird nach (6.1) der maximal mögliche, systematische Fehler berechnet.

Von großem Vorteil ist es, mit dimensionslosen, relativen Meßunsicherheiten zu rechnen. Aus (6.1) folgt dann

$$\left| \frac{\Delta f}{f} \right|_s \leq \frac{\partial \ln f}{\partial \ln x} \cdot \left| \frac{\Delta x}{x} \right|_s + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln y} \cdot \left| \frac{\Delta y}{y} \right|_s + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln z} \cdot \left| \frac{\Delta z}{z} \right|_s + \dots \quad (6.3)$$

Entsprechend folgt aus (6.2)

$$\left| \frac{\Delta f}{f} \right|_z \leq \sqrt{\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln x} \right)^2 \cdot \left(\frac{\Delta x}{x} \right)_z^2 + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln y} \right)^2 \cdot \left(\frac{\Delta y}{y} \right)_z^2 + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln z} \right)^2 \cdot \left(\frac{\Delta z}{z} \right)_z^2 + \dots} \quad (6.4)$$

Schließlich ist noch zu beachten, daß das Ziel der Messung in einem Stoffwert besteht, der für ein aus ideal reinen Komponenten bestehendes Gemisch repräsentativ sein soll. Die Ungenauigkeit der gemessenen Mischungsenthalpie gegenüber diesem Idealwert hat zwei verschiedene Ursachen: erstens die Ungenauigkeit des Meßverfahrens, die von der Sorgfalt beim Messen wie von der Qualität des Mischungskalorimeters abhängt, zweitens den Einfluß der in den Komponenten enthaltenen Verunreinigungen. Der Einfluß der Verunreinigungen läßt sich nicht erfassen. Die Fehlerrechnung beschränkt sich also auf die Wiedergabe der eigentlichen Meßunsicherheit. Sie entspricht der Unsicherheit der Mischungsenthalpiedaten, wenn ideal reine Komponenten vermischt werden.

6.1 Bestimmung der Stoffmengen

Die Stoffmengen Δn_{Ai} und Δn_{Bj} werden volumetrisch bestimmt gemäß (5.28). Der Ablesefehler und der Fehler durch Benetzung der Büretten wird auf maximal 3 Skalenteile geschätzt, sodaß für den zufälligen Fehler bei der Bestimmung der Stoffmenge im i-ten Vorlegeschritt oder beim j-ten Zumischen folgt

$$f_{Az} \equiv \left| \frac{\Delta(\Delta n_i)}{\Delta n_i} \right|_z = \left| \frac{\Delta(\Delta V_i)}{\Delta V_i} \right|_z < 2 \cdot 10^{-3} \quad (6.5)$$

$$f_{Bz} \equiv \left| \frac{\Delta(\Delta n_j)}{\Delta n_j} \right|_z = \left| \frac{\Delta(\Delta V_j)}{\Delta V_j} \right|_z < 6 \cdot 10^{-3} \quad (6.6)$$

Die maximalen Meßunsicherheiten beim Auslitern der Büretten führen zu folgenden, maximal möglichen systematischen Fehlern:

$$\left| \frac{\Delta(\Delta V_i)}{\Delta V_i} \right|_s < 10^{-3} \quad (6.7)$$

$$\left| \frac{\Delta(\Delta V_j)}{\Delta V_j} \right|_s < 2 \cdot 10^{-3} \quad (6.8)$$

In (6.6) und (6.8) ist berücksichtigt, daß bei den ersten Zumischungen die Büretten meistens nur teilentleert werden. Ab $j=4$ reduzieren sich diese relativen Fehler auf die Werte von (6.5) und (6.7).

Die Literaturwerte der Dichte wurden über der Temperatur aufgetragen und graphisch ausgeglichen. Die maximalen Abweichungen von der Ausgleichskurve lagen in der Größenordnung von 10^{-3} , so daß für die relative Genauigkeit der Ausgleichskurve mindestens $0,5 \cdot 10^{-3}$ angenommen werden kann.

$$\left| \frac{\Delta \rho}{\rho} \right|_s \leq 0,5 \cdot 10^{-3} \quad (6.9)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Dichte gilt

$$\frac{\partial \rho}{\partial T} = -\alpha \rho \quad , \quad (6.10)$$

wobei α den thermischen Ausdehnungskoeffizienten bedeutet. Da die Badtemperatur mit einer Absolutgenauigkeit von 0,1 K bestimmt werden kann, ist der Fehlereinfluss nach (6.10) vernachlässigbar.

Aus (5.28) folgt für den maximalen, systematischen Fehler in der Stoffmengenbestimmung

$$f_{As} \equiv \left| \frac{\Delta(\Delta n_i)}{\Delta n_i} \right|_s = \left| \frac{\Delta(\Delta V_i)}{\Delta V_i} \right|_s + \left| \frac{\Delta \rho_A}{\rho_A} \right|_s < 1,5 \cdot 10^{-3} \quad (6.11)$$

$$f_{Bs} \equiv \left| \frac{\Delta(\Delta n_j)}{\Delta n_j} \right|_s = \left| \frac{\Delta(\Delta V_j)}{\Delta V_j} \right|_s + \left| \frac{\Delta \rho_B}{\rho_B} \right|_s < 2,5 \cdot 10^{-3} \quad (6.12)$$

6.2 Bestimmung der Energie W_j

Wenn der elektronische Zähler gestartet und gestoppt wird, beträgt die maximale Unsicherheit für die angezeigte Dauer des Zeitintervalls 2 Kontaktprellzeiten des Relais und zwei Digits, also

$$\Delta z_{\max} = \pm 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s} \quad (6.13)$$

Die Zeit veränderter Heizleistung betrug im Eichversuch, wenn er aufgrund mangelnder Isothermie des Mischungsversuches überhaupt durchgeführt wurde, zwischen 4 und 100 Sekunden. Daraus folgt

$$\left| \frac{\Delta z_E}{z_E} \right|_z < (0,2 \div 5) \cdot 10^{-4} \quad (6.14)$$

Die Zeit veränderter Heizleistung im Mischungsversuch lag zwischen 5 und 200 Sekunden. Die mittlere Intervalldauer

lag in der Größenordnung von 5 Sekunden. Mit ν als der Anzahl der Impulse folgt für den mittleren Fehler der Zeit z_M :

$$\left| \frac{\Delta z_M}{z_M} \right|_z = \frac{\sqrt{\nu \sum (\Delta z)^2}}{z_M} < \sqrt{\nu} \cdot \left| \frac{\Delta z_{\max}}{z_M} \right| = (0,6 \div 5) \cdot 10^{-4} \quad (6.15)$$

Für die Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperaturdifferenzen ΔT_M und ΔT_E gibt es zwei Ursachen, nämlich gerätebedingte Ungenauigkeiten und versuchsbedingte Ungenauigkeiten (Abweichung des Temperaturganges von einer Waagerechten). Von den Fehlern der Temperaturmeßvorrichtung überwiegt der Linearitätsfehler des Schreibers alle anderen Fehler deutlich. Er entspricht maximal einer Strichbreite der Feder. Insgesamt wird als Unsicherheit in der Bestimmung der Temperaturdifferenzen ΔT_M und ΔT_E zweimal die Strichbreite des Schreibers angenommen, also

$$\Delta(\Delta T_M) \approx \Delta(\Delta T_E) \approx (0,4 \div 4) \cdot 10^{-3} \text{ K} \quad (6.16)$$

Aus (5.26) folgt für den wahrscheinlichen, relativen Fehler von z_{eff}

$$\left| \frac{\Delta z_{\text{eff}}}{z_{\text{eff}}} \right|_z = \quad (6.17)$$

$$\sqrt{\left(\frac{z_M}{z_{\text{eff}}} \right)^2 \cdot \left(\frac{\Delta z_M}{z_M} \right)^2 + \left(1 - \frac{z_M}{z_{\text{eff}}} \right)^2 \left[\left(\frac{\Delta z_E}{z_E} \right)^2 + \left\{ \frac{\Delta(\Delta T_E)}{\Delta T_E} \right\}_z^2 \right] + \left(\frac{z_E}{z_{\text{eff}}} \right)^2 \cdot \left\{ \frac{\Delta(\Delta T_M)}{\Delta T_E} \right\}_z^2}$$

Die Temperaturänderungen ΔT_E bei den Eichversuchen betrugen $\pm(0,01 \div 0,06)$ K, wobei die kleineren Werte im allgemeinen mit entsprechend größerer Auflösung bestimmt wurden, so daß mit (6.16) folgt

$$\left| \frac{\Delta(\Delta T_M)}{\Delta T_E} \right|_z \approx \left| \frac{\Delta(\Delta T_E)}{\Delta T_E} \right|_z < 6 \cdot 10^{-2} \quad (6.18)$$

Man erkennt, daß die Fehler der Zeitmessung nach (6.14) und (6.15) vernachlässigbar klein gegenüber den Fehlern der Temperaturmessung sind. Die Beziehung (6.17) kann also vereinfacht werden:

$$\left| \frac{\Delta z_{\text{eff}}}{z_{\text{eff}}} \right|_z \approx \sqrt{\left(1 - \frac{z_M}{z_{\text{eff}}}\right)^2 \cdot \left\{ \frac{\Delta(\Delta T_E)}{\Delta T_E} \right\}_z^2 + \left(\frac{z_E}{z_{\text{eff}}}\right)^2 \cdot \left\{ \frac{\Delta(\Delta T_M)}{\Delta T_E} \right\}_z^2} \quad (6.19)$$

Das Verhältnis z_M/z_{eff} lag bei der Messung positiver Mischungsenthalpien zwischen 0,1 und 1,5, in den weitaus meisten Fällen jedoch zwischen 0,8 und 1,2. Das heißt, in den meisten Fällen war nach dem Mischungsversuch die Ausgangstemperatur näherungsweise wieder erreicht, so daß der anschließende Eichversuch, wenn er überhaupt notwendig war, nur eine kleine Korrektur des Ergebnisses brachte. Desweiteren ist zu beachten, daß zwischen den Größen z_E und ΔT_E über die Wärmekapazität des gefüllten Mischgefäßes und die Heizleistung eine direkte Proportionalität besteht. Eine Abschätzung zeigt, daß der zweite Term unter der Wurzel in (6.19) gegenüber dem ersten schon vernachlässigbar wird, wenn z_M nur um 5% von z_{eff} abweicht. Nimmt man als mittlere Abweichung 15% an, so folgt:

$$\left| \frac{\Delta z_{\text{eff}}}{z_{\text{eff}}} \right|_z \approx \left| 1 - \frac{z_M}{z_{\text{eff}}} \right| \cdot \left| \frac{\Delta(\Delta T_E)}{\Delta T_E} \right|_z < 10^{-2} \quad (6.20)$$

Beim Messen negativer Mischungsenthalpien kann ab $j=4$ der Fall auftreten, daß z_{eff} nur im Eichversuch ermittelt wird, daß also $z_M=0$.

Negative Mischungsenthalpien:

$$\left| \frac{\Delta z_{\text{eff}}}{z_{\text{eff}}} \right|_z \approx (0,15 \div 1) \cdot \left| \frac{\Delta(\Delta T_E)}{\Delta T_E} \right|_z < (1 \div 6) \cdot 10^{-2} \quad (6.21)$$

Der Fall, daß z_{eff} gegen null strebt, kann beim Messen negativer Mischungsenthalpien auftreten. Daß dabei der

relative Fehler $\Delta z_{\text{eff}}/z_{\text{eff}}$ gegen unendlich strebt, kommt in der Fehlergleichung für die Mischungsenthalpie nicht zum Tragen, weil dann auch die Energie W_j gegen null strebt.

Der Fehler in der Bestimmung des Heizwiderstandes R_H ist vernachlässigbar klein. Die maximale Unsicherheit des effektiven Heizwiderstandes $R_{H,\text{eff}}$, die zu einem systematischen Fehler führt, sowie die maximale Unsicherheit in der Spannungsmessung liegen je in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-4}$, sind also gegenüber den anderen Fehlern von vernachlässigbarer Größenordnung. Damit folgt aus (5.26):

$$f_{Ws} \equiv \left| \frac{\Delta W_j}{W_j} \right|_s \approx 0 \quad (6.22)$$

Positive Mischungsenthalpien:

$$f_{Wz} \equiv \left| \frac{\Delta W_j}{W_j} \right|_z \approx \left| \frac{\Delta z_{\text{eff}}}{z_{\text{eff}}} \right|_z < 10^{-2} \quad (6.23)$$

Negative Mischungsenthalpien:

$$f_{Wz} \approx \left| \frac{\Delta z_{\text{eff}}}{z_{\text{eff}}} \right|_z < (1 \div 6) \cdot 10^{-2} \quad (6.24)$$

6.3 Bestimmung der Energie Q_j

Die Literaturwerte der isobaren Wärmekapazität wurden wie die Dichtewerte über der Temperatur aufgetragen und graphisch ausgeglichen. Aufgrund der Streuung der Meßwerte wird die relative Genauigkeit der Ausgleichskurve auf 10^{-2} (1,2-Dichloräthan) bis 10^{-3} (Äthylbenzol, n-Heptan) geschätzt:

$$\left| \frac{\Delta c_p}{c_p} \right|_s \leq 10^{-3} \div 10^{-2} \quad (6.25)$$

Lediglich für Chlorbenzol war eine genügend genaue Ermittlung der isobaren Wärmekapazität nicht möglich. Daher wurde für Chlorbenzol als Mittelwert für γ der Wert 0,922 ermittelt. Mit γ nach (5.30) ergäbe sich ein gegenüber [36] um 4% höherer c_p -Wert.

Mit (6.8), (6.9) und (6.25) folgt für den systematischen Fehler der Energie Q_j aus (5.31):

$$f_{Qs} \equiv \left| \frac{\Delta Q_j}{Q_j} \right|_s$$

$$= \left| \frac{\Delta c_{pB}}{c_{pB}} \right|_s + \left| \frac{\Delta \rho_B}{\rho_B} \right|_s + \left| \frac{\Delta (\Delta V_j)}{\Delta V_j} \right|_s < (0,4 \div 1) \cdot 10^{-2} \quad (6.26)$$

In (6.26) ist berücksichtigt, daß die jeweiligen Fehler von ρ_B und ΔV_j gleichgerichtet sowohl in den Zähler als auch in den Nenner der Auswerteformel (5.33) eingehen, aber wegen der Vorzeichenumkehr stets zu einer Vergrößerung des Gesamtfehlers der molaren Mischungsenthalpie führen.

Zur Bestimmung des mittleren Fehlers von Q_j aufgrund zufälliger Schwankungen braucht lediglich die dominierende Unsicherheit des γ -Wertes herangezogen zu werden:

$$f_{Qz} \equiv \left| \frac{\Delta Q_j}{Q_j} \right|_z \approx \left| \frac{\Delta \gamma}{\gamma} \right|_z < 6 \cdot 10^{-2} \quad (6.27)$$

6.4 Fehler der molaren Mischungsenthalpie

6.4.1 Systematischer Fehler

Für die Energien werden folgende Verhältniszahlen eingeführt:

$$w_j \equiv \frac{w_j}{\sum_{j=1}^n (w_j - Q_j)} \quad (6.28)$$

$$q_j \equiv \frac{Q_j}{\sum_{j=1}^n (w_j - Q_j)} \quad (6.29)$$

Aus den Definitionsgleichungen (6.28) und (6.29) folgt die Beziehung

$$\sum_{j=1}^n w_j - \sum_{j=1}^n q_j = 1 \quad (6.30)$$

Mit (6.28) und (6.29) folgt aus (5.33) für den maximalen systematischen Fehler der molaren Mischungsenthalpie:

$$f_{Hs} \equiv \left| \frac{\Delta \bar{H}^E}{\bar{H}^E} \right|_s \quad (6.31)$$

$$= \left| \sum_{j=1}^n (w_j \cdot f_{ws}) \right| + \left| \sum_{j=1}^n (q_j \cdot f_{qs}) \right| + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\Delta n_j}{n_n} \cdot f_{Bs} \right) + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\Delta n_i}{n_n} \cdot f_{As} \right)$$

In (6.31) wurde berücksichtigt, daß zwar die Vorzeichen der systematischen Fehler für $j=1$ bis n gleichbleiben, das Vorzeichen der Verhältniszahl w_j jedoch sich mit zunehmendem j umkehren kann. Der Betrag des Fehlers als Fehlermaximum darf also erst nach der Summation gebildet werden. Für die folgende Rechnung sollen die Größen f_{ws} , f_{Bs} und f_{As} die maximal möglichen Fehler repräsentieren. Dann sind diese Größen für alle Summanden jeweils gleich groß, und es folgt mit (5.34) und (5.35) aus (6.31)

$$f_{Hs} \leq \left| \sum_{j=1}^n w_j \right| \cdot f_{ws} + \left| \sum_{j=1}^n q_j \right| \cdot f_{qs} + x_n \cdot f_{Bs} + (1-x_n) \cdot f_{As} \quad (6.32)$$

Untersucht man die Fehlerschranke für den systematischen Fehler der molaren Mischungsenthalpie, so gilt zunächst mit (6.22)

$$f_{Hs} \leq \left| \sum_{j=1}^n q_j \right| \cdot f_{qs} + x_n \cdot f_{Bs} + (1-x_n) \cdot f_{As} \quad (6.33)$$

Setzt man für die maximalen, systematischen Fehler der Stoffmengen stets die größere Unsicherheit f_{Bs} ein, dann vereinfacht sich die Beziehung (6.33) weiter zu

$$f_{Hs} < \left| \sum_{j=1}^n q_j \right| \cdot f_{Qs} + f_{Bs} \quad (6.34)$$

Für den ersten Meßpunkt ($j=1$) einer Meßreihe folgt mit $x_1 \approx 0$ aus (6.32)

$$j=1 : f_{Hs} < |q_1| \cdot f_{Qs} + f_{As} \quad (6.35)$$

6.4.2 Mittlerer zufälliger Fehler

Mit (6.28) und (6.29) folgt aus (5.33) für den mittleren, zufälligen Fehler der molaren Mischungsenthalpie:

$$f_{Hz} \equiv \left| \frac{\Delta \bar{H}^E}{\bar{H}^E} \right|_z$$

$$= \sqrt{\sum_{j=1}^n [w_j^2 \cdot f_{Wz}^2 + q_j^2 \cdot f_{Qz}^2 + \left(\frac{\Delta n_j}{n_n}\right)^2 \cdot f_{Bz}^2] + \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\Delta n_i}{n_n}\right)^2 \cdot f_{Az}^2\right]} \quad (6.36)$$

Weil die Stoffmengen nur positive Werte haben können, gilt stets

$$\sum_{j=1}^n \left(\frac{\Delta n_j}{n_n}\right)^2 < \left(\sum_{j=1}^n \frac{\Delta n_j}{n_n}\right)^2 = x_n^2 \quad (6.37)$$

und entsprechend

$$\sum_{i=1}^m \left(\frac{\Delta n_i}{n_n}\right)^2 < (1-x_n)^2 \quad (6.38)$$

Setzt man für die zufälligen Fehler die maximal möglichen Werte ein, dann folgt mit (6.37) und (6.38) aus (6.36)

$$f_{Hz} < \sqrt{f_{Wz}^2 \cdot \sum_{j=1}^n w_j^2 + f_{Qz}^2 \cdot \sum_{j=1}^n q_j^2 + x_n^2 \cdot f_{Bz}^2 + (1-x_n)^2 \cdot f_{Az}^2} \quad (6.39)$$

Bei der Auswertung dieser Beziehung sind die Fehlerterme der Stoffmengen gegenüber denen der Energien vernachlässigbar, so daß gilt

$$f_{Hz} < \sqrt{f_{Wz}^2 \cdot \sum_{j=1}^n w_j^2 + f_{Qz}^2 \cdot \sum_{j=1}^n q_j^2} \quad (6.40)$$

Bei der Abschätzung des mittleren, zufälligen Fehlers ist zu beachten, daß sich die Fehlerverkleinerung durch gegenseitigen Ausgleich zufälliger Fehler erst zur Mitte des Konzentrationsbereiches hin auswirkt, wenn der Laufindex j Werte zwischen 4 und 8 angenommen hat. Für $j=1$ muß jedoch auch für die zufälligen Fehler mit dem denkbar ungünstigsten Fall, also nach Fehlergleichung (6.1) gerechnet werden. Dann gilt analog zu (6.32) mit (6.30) und $x_1 \approx 0$

$$j=1 : f_{Hz} \leq f_{Wz} + f_{Az} + q_1 (f_{Wz} + f_{Qz}) \quad (6.41)$$

Weist die $\bar{H}^E(x)$ -Kurve innerhalb des Konzentrationsbereiches einen Nulldurchgang auf, dann streben die Werte w_j und q_j und damit auch der relative Fehler f_H mit zunehmender Annäherung an die Nullstelle gegen $\pm \infty$. In der unmittelbaren Umgebung der Nullstelle verliert jedoch eine Fehlerbetrachtung für die Mischungsenthalpie ihren Sinn. Dagegen ist hier die Frage nach der Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung von besonderem Interesse.

6.5 Fehler des Stoffmengengehaltes

Aus (5.34) folgt für den systematischen Fehler des Stoffmengengehaltes x_n

$$\Delta x_{ns} = (1-x_n) \cdot \sum_{j=1}^n \frac{\Delta(\Delta n_j) s}{n_n} - x_n \cdot \sum_{i=1}^m \frac{\Delta(\Delta n_i) s}{n_n} \quad (6.42)$$

Führt man statt der absoluten Fehler die Maximalwerte der relativen Fehler nach (6.11) und (6.12) ein, dann ergibt sich mit (5.35):

$$\Delta x_{ns} \leq x_n (1-x_n) \cdot (f_{As} + f_{Bs}) < 10^{-3} \quad (6.43)$$

Für den mittleren, zufälligen Fehler des Stoffmengengehaltes x_n folgt aus (5.34):

$$\Delta x_{nz} = \sqrt{(1-x_n)^2 \cdot \sum_{j=1}^n \left(\frac{\Delta(\Delta n_j)_z}{n_n} \right)^2 + x_n^2 \cdot \sum_{i=1}^m \left(\frac{\Delta(\Delta n_i)_z}{n_n} \right)^2} \quad (6.44)$$

Führt man statt der mittleren Fehler $\Delta(\Delta n_j)_z$ und $\Delta(\Delta n_i)_z$ die maximalen, relativen Fehler f_{Bz} und f_{Az} nach (6.5) und (6.6) ein, und beachtet man die Relationen (6.37) und (6.38), so wird deutlich, daß

$$\Delta x_{nz} < x_n (1-x_n) \sqrt{f_{Az}^2 + f_{Bz}^2} \leq 10^{-3} \quad (6.45)$$

Für $j=1$ müssen auch die zufälligen Fehler wie systematische Fehler behandelt werden, so daß für den ersten Meßpunkt statt (6.45) gilt

$$\Delta x_{1z} \leq x_1 (1-x_1) (f_{Az} + f_{Bz}) \leq 10^{-4} \quad (6.46)$$

6.6 Gesamtfehler und Reproduzierbarkeit der $\bar{H}^E(x)$ -Daten

Der Gesamtfehler $\Delta \bar{H}_G^E$ der molaren Mischungsenthalpie als Funktion des Stoffmengengehaltes ergibt sich aus den Einzel Fehlern beider Meßgrößen zu

$$\Delta \bar{H}_G^E = \Delta \bar{H}^E + \frac{\partial \bar{H}^E}{\partial x} \Delta x \quad (6.47)$$

$$\text{Mit} \quad h_B^E = \bar{H}^E + (1-x) \frac{\partial \bar{H}^E}{\partial x} \quad (6.48)$$

folgt für den relativen Fehler

$$f_G \equiv \frac{\Delta \bar{H}_G^E}{\bar{H}^E} = \frac{\Delta \bar{H}^E}{\bar{H}^E} + \left(\frac{h_B^E}{\bar{H}^E} - 1 \right) \frac{\Delta x}{(1-x)} = f_H + f_x \quad (6.49)$$

Für den Gesamtfehler der Maxima oder Minima der gemessenen $\bar{H}^E(x)$ -Kurven folgt

$$\frac{\partial \bar{H}^E}{\partial x} = 0 \quad (j=4 \div 8) : \quad f_G = f_H = f_{Hs} + f_{Hz} \quad (6.50)$$

Für kleine Stoffmengenanteile ($j=1$) gilt

$$x \rightarrow 0 : \quad \frac{\partial \bar{H}^E}{\partial x} \approx \frac{\bar{H}^E}{x} \quad (6.51)$$

Damit folgt aus (6.47) für den Gesamtfehler des ersten Meßpunktes einer Meßreihe

$j=1$:

$$f_G = \frac{\Delta \bar{H}^E}{\bar{H}^E} + \frac{\Delta x_1}{x_1} \\ \leq f_{Wz} + q_1 (f_{Wz} + f_{Qs} + f_{Qz}) + 2(f_{As} + f_{Az}) + f_{Bs} + f_{Bz} \quad (6.52)$$

Derjenige Anteil des Gesamtfehlers f_G , der sich aufgrund zufälliger Meßunsicherheiten ergibt, bestimmt die Reproduzierbarkeit f_R der $\bar{H}^E(x)$ -Daten. Für die Reproduzierbarkeit der Maxima oder Minima der $\bar{H}^E(x)$ -Kurven folgt damit aus (6.50) und (6.40)

$$\frac{\partial \bar{H}^E}{\partial x} = 0 \quad (j=4 \div 8) : \quad f_R = f_{Hz} < \sqrt{f_{Wz}^2 \cdot \sum_{j=1}^n w_j^2 + f_{Qz}^2 \cdot \sum_{j=1}^n q_j^2} \quad (6.53)$$

Für die Reproduzierbarkeit der Meßwerte an den Konzentrationsrändern folgt analog zu (6.52) mit (6.41) und (6.46)

$$j=1: f_R = f_{Hz} + \frac{\Delta x_1 z}{x_1} \leq f_{Wz} + q_1 (f_{Wz} + f_{Qz}) + 2f_{Az} + f_{Bz} \quad (6.54)$$

Bei der Reproduzierbarkeit nach (6.53) und (6.54) handelt es sich nur um die Reproduzierbarkeit der $\bar{H}^E(x)$ -Kurven insgesamt, weil mit diesem Kalorimeter im Gegensatz zu den Flußkalorimetern moderner Bauart einzelne Konzentrationen nicht genau wiederherstellbar sind. Die Reproduzierbarkeit gemäß (6.53) und (6.54) läßt sich also erst nach einer Ausgleichsrechnung genau überprüfen. Die Auswertung der Fehlerrechnung aufgrund der durchgeführten Messungen ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 :
Ergebnisse der Fehlerrechnung für die verschiedenen Meßreihen

$\text{sign}(\bar{H}^E_{\text{max}})$	$\bar{H}^E_{\text{max}}$ $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	j	Σq_j	Σq_j^2	Σw_j^2	f_{Hs}	f_{Hz}	Δx_s	Δx_z	f_G	f_R
+	> 100	1	0			$< 1,5 \cdot 10^{-3}$	$< 1,2 \cdot 10^{-2}$	$< 6 \cdot 10^{-5}$	$< 1,2 \cdot 10^{-4}$	$< 2,6 \cdot 10^{-2}$	$< 2,0 \cdot 10^{-2}$
		4 ÷ 8	0	0	1,4 ÷ 1,6	$< 2,5 \cdot 10^{-3}$	$< 1,3 \cdot 10^{-2}$	$< 10^{-3}$	$< 1,6 \cdot 10^{-3}$	$< 1,6 \cdot 10^{-2}$	$< 1,3 \cdot 10^{-2}$
+	(50 ÷ 100)	1	0 ÷ 0,25			$< 4,0 \cdot 10^{-3}$	$< 3,0 \cdot 10^{-2}$	$< 6 \cdot 10^{-5}$	$< 1,2 \cdot 10^{-4}$	$< 4,6 \cdot 10^{-2}$	$< 3,8 \cdot 10^{-2}$
		4 ÷ 8	0,05 ÷ 0,40	0 ÷ 0,2	1,3 ÷ 3,2	$< 6,5 \cdot 10^{-3}$	$< 3,2 \cdot 10^{-2}$	$< 10^{-3}$	$< 1,6 \cdot 10^{-3}$	$< 3,9 \cdot 10^{-2}$	$< 3,2 \cdot 10^{-2}$
-	-(100 ÷ 200)	1	-(0,3 ÷ 0,7)			$< 4,3 \cdot 10^{-3}$	$< 6,0 \cdot 10^{-2}$	$< 6 \cdot 10^{-5}$	$< 1,2 \cdot 10^{-4}$	$< 7,6 \cdot 10^{-2}$	$< 6,8 \cdot 10^{-2}$
		4 ÷ 8	-(0,5 ÷ 1,1)	0,2 ÷ 0,9	0,2 ÷ 0,6	$< 7,0 \cdot 10^{-3}$	$< 6,5 \cdot 10^{-2}$	$< 10^{-3}$	$< 1,6 \cdot 10^{-3}$	$< 7,2 \cdot 10^{-2}$	$< 6,5 \cdot 10^{-2}$

6.7 Grenzen der Fehlerrechnung

Bei der Ableitung der Beziehung (5.33) wurden verschiedene, idealisierende Annahmen gemacht. Die Annahme, daß das Quecksilber mit der Anfangstemperatur aus dem Mischgefäß abströmt, wurde begründet. Dennoch muß diesbezüglich, insbesondere wenn der Quecksilberspiegel schon nahe am Boden des Mischgefäßes steht, also in der Mitte des Konzentrationsbereiches, mit einer Verfälschung des Meßergebnisses gerechnet werden. Dieser Fehler läßt sich aber rechnerisch kaum erfassen. Er würde in jedem Fall kleiner werden, wenn nur die Meßsubstanz umgerührt würde [4]. Ob dadurch das Gesamtergebnis genauer würde, ist jedoch sehr zweifelhaft, weil dann noch lange nach dem Zumischen ein Temperaturgradient im Mischgefäß herrschen würde, falls es nicht gelingen sollte, das Zumischen streng isotherm ablaufen zu lassen. Auch die Verringerung der Rührleistung ist mit einer Verstärkung der anderen Fehlereinflüsse verbunden. Es hat sich nämlich gezeigt, daß zum genauen und reproduzierbaren Messen sehr intensiv und ungleichförmig gerührt werden muß.

Ebenso lassen sich die Veränderung der Rührleistung und der Wärmedurchgangszahl während des Zumischens rechnerisch kaum erfassen. Es läßt sich jedoch, bei entsprechend hoch gewählter Temperaturlösung, feststellen, daß die Temperatur-Zeitkurve nach dem Zumischen einen konstanten Gang aufweist. Wollte man den Nettoeffekt von veränderter Rührleistung und veränderter Wärmedurchgangszahl messen, müßte nach jedem Meßpunkt der neue stationäre Zustand abgewartet werden, was Stunden dauert. Ein rationelles Messen wäre unmöglich. Andere Fehlerquellen würden begünstigt.

Aber auch wenn man den neuen stationären Zustand ermittelt hätte, ließe sich nur eine grobe Abschätzung vornehmen, weil man über die zeitliche Änderung der Rührleistung und

der Wärmedurchgangszahl während des Zumischens keine genaue Aussage machen kann. In Vorversuchen wurde ermittelt, daß sich die Rührleistung und die Wärmedurchgangszahl von Meßpunkt zu Meßpunkt maximal um 10 % ändern können. Zudem sind die Änderungen gleichsinnig, d.h. verstärktes Rühren verbessert auch den Wärmedurchgang, so daß sich der stationäre Zustand nur geringfügig verschiebt.

Auch die Wärmeströme infolge Temperaturschwankungen während des Zumischens, sei es durch Schwankungen im Mischgefäß oder im umgebenden Bad, lassen sich rechnerisch nicht erfassen, weil die Temperaturanzeige der Thermistoren nur im stationären Zustand repräsentativ ist. Läßt man den Mischungsversuch zu langsam ablaufen, legt man also die Betonung einseitig auf die Isothermie des Vorganges, dann wird der Meßfehler am größten, weil sich die zur Kompensation der Mischungsenthalpie notwendigen Heizimpulse nicht mehr eindeutig von denjenigen trennen lassen, die wegen veränderter Rührleistung und Wärmedurchgangszahl zur Aufrechterhaltung der Ausgangstemperatur notwendig sind. Mit einer Versuchsdurchführung, die zwischen der streng isothermen und der adiabaten Messung liegt, wurden die genauesten und am besten reproduzierbaren Meßergebnisse erzielt.

Bestrebungen, kalorimetrische Systeme als Kontinua mit räumlich definierter Temperaturverteilung aufzufassen und die Energieströme durch Lösen der vektoriellen Wärmeleitungsgleichung zu ermitteln [19], führen, abgesehen davon, daß ein solches Vorgehen meßtechnisch kaum praktikabel ist, zu keinem Erfolg, wenn wegen ungleichförmigen Rührens der Energieaustausch im Kalorimeter hauptsächlich durch turbulenten Massenaustausch erfolgt und daher die Differentialgleichung nicht mehr linear ist. Man kann die Linearität dieser Gleichung durch Verzicht auf Rühren konstruktiv erzwingen [20]. Der Nachweis, daß ein derartiges Kalori-

meter genauer arbeitet als solche herkömmlicher Bauart, steht aber noch aus.

Alle bei der Ableitung der Auswerteformel (5.33) gemachten Vernachlässigungen sind in den Meßunsicherheiten von γ und z_{eff} mitenthalten, so daß sie in der Fehlerrechnung indirekt zum größten Teil schon berücksichtigt sind. Und da die mit dem Kalorimeter erzielte Reproduzierbarkeit der Mischungsenthalpiekurven innerhalb der durch die Fehlerrechnung ermittelten Grenzen liegt, dürften die in Tabelle 1 angegebenen Fehlergrenzen realistische Maximalwerte darstellen, sofern die bei der Fehlerrechnung getroffenen Voraussetzungen bezüglich Reinheit der Stoffe und Genauigkeit der Stoffwerte eingehalten werden.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle der $\bar{H}^E(x)$ -Daten liegt in dem Umstand begründet, daß nach der Aufnahme eines Meßpunktes die Ausgangstemperatur nicht genau wieder eingestellt wird, weil ein solches Vorgehen zu zeitaufwendig wäre. Die gemessenen Punkte liegen also nicht streng auf einer Isothermen, sondern in einem Temperaturbereich von $\pm 0,02$ K bei den betragsmäßig kleineren und von $\pm 0,05$ K bei den betragsmäßig größeren Mischungsenthalpien. Abgesehen davon, daß sich diese zufälligen Schwankungen der Bezugstemperatur zur Mitte des Konzentrationsbereiches hin gegenseitig ausgleichen, wird der resultierende Fehler der molaren Mischungsenthalpie erst relevant, wenn einerseits die molare, isobare Exzeßwärmekapazität $\bar{C}_p^E$ den Betrag von $2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ übersteigt und andererseits die molare Mischungsenthalpie den Betrag von 50 J/mol unterschreitet, was selten zusammen auftritt.

Eine weitere Verfälschung des Idealwertes der Mischungsenthalpie ist wegen der in den Komponenten enthaltenen Verunreinigungen möglich. Da deren partielle Exzeßgrößen bei unendlicher Verdünnung in den ideal reinen Komponenten

nicht bekannt sind, kann der Einfluß von Verunreinigungen nicht abgeschätzt werden. Abgesehen von ihrem Einfluß auf die M -, ρ - und c_p -Werte der Komponenten verfälschen die Verunreinigungen die $\bar{H}^E(x)$ -Werte jedoch nur, wenn ihre partiellen Mischungsenthalpien in den beiden Komponenten verschieden groß sind oder wenn die Reinheitsgrade der Gemischpartner unterschiedlich sind.

Schließlich gibt es noch eine mögliche Fehlerquelle durch die Anwesenheit des Quecksilbers im Mischgefäß. Das Quecksilber kann nicht als unkontrollierbarer Energiespeicher innerhalb der Bilanzgrenze wirken, weil es mitumgerührt wird und somit in den Temperatúrausgleich im Mischgefäß miteinbezogen wird. Aber es erhöht die Nettowärmekapazität des Mischgefäßes, wodurch die aufgrund der Mischungseffekte möglichen Temperaturänderungen gedämpft werden. Als größerer Nachteil kann sich der chemische Einfluß des Quecksilbers herausstellen. Aggressive Flüssigkeiten, bei denen eine chemische Wechselwirkung mit dem Quecksilber nicht ausgeschlossen werden kann, sind als Meßsubstanzen auszuschließen, was den Anwendungsbereich von Quecksilberverdrängungskalorimetern zweifellos einschränkt. Für die meisten Kohlenwasserstoffe hat jedoch die Anwesenheit des Quecksilbers auf die Mischungsenthalpie keinen merklichen Einfluß, wie der Vergleich mit Meßwerten zeigt, die mit quecksilberfreien Kalorimetern ermittelt wurden.

7. Mathematische Darstellung von Exzeßfunktionen binärer Gemische

7.1 Kriterien zur mathematischen Beschreibung von Exzeßfunktionen

Mathematische Ansätze zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit von Exzeßfunktionen (bei konstanter Temperatur und konstantem Druck) sollen mehreren Forderungen gleichzeitig genügen. Sie sollen

- I. eine molekulartheoretische Interpretation erlauben,
- II. auf beliebige Gemische anwendbar sein,
- III. rationell sein, d.h. mit möglichst wenigen Koeffizienten an die verschiedenen Kurvenformen der Exzeßfunktionen anzupassen sein,
- IV. einfach zu handhaben sein.

Gemessen an der Forderung II müssen der Ansatz von Porter, der die freie Exzeßenthalpie und die Mischungsenthalpie einer "regulären Lösung" beschreibt [21], sowie der einfache Margules-Ansatz als unzureichend angesehen werden, solange sie nicht Teil eines allgemeineren Reihenansatzes sind. Auf der anderen Seite sind, entsprechend den Forderungen I und IV, komplizierte Ansätze abzulehnen, solange sie keine theoretisch fundierte Rechtfertigung erfahren. So gesehen, muß der Erweiterung des Van Laarschen Ansatzes mit seinen "effektiven Molvolumina" zu einem Reihenansatz durch Wohl [21;22] jede praktische Relevanz abgesprochen werden. Dieselbe Überlegung trifft auf die Darstellung von Exzeßfunktionen durch orthogonale Polynome zu, die von Jost und Röck [23] sowie von Klaus und Van Ness [24] verwendet wurden. Auch die Spline-Fit-Technik nach Klaus und Van Ness [25], welche als Ergebnis keinen analytischen Ausdruck, sondern nur eine Folge von Punkten längs einer geglätteten Ausgleichskurve liefert, hat kaum praktische Bedeutung.

Sieht man von komplizierten Reihenansätzen ([21];[26]) ab, so bleibt der Ansatz von Redlich-Kister derjenige Reihenansatz, der in Einfachheit und Wirkungsweise bislang unübertroffen ist. Für die Qualität des Redlich-Kister-Ansatzes kann man völlig unzutreffende Begründungen lesen [22]. In Wirklichkeit haben Redlich und Kister keinerlei schein-theoretische Begründung angegeben [27]. Vielmehr liegen die Vorteile des Redlich-Kister-Ansatzes einfach in der mathematischen Formulierung begründet und haben mit Thermodynamik nur so viel zu tun, als es sich um Ausgleichskurven zwischen den Abszissenwerten 0 und 1 handelt. Auf den wesentlichen Vorteil ihres Ansatzes haben schon Redlich und Kister hingewiesen.

Führt man die Ausgleichsrechnung mit einem einfachen Polynomansatz aus, in den sich der Redlich-Kister-Ansatz ja stets umwandeln läßt, dann werden die Koeffizienten bei Anwachsen des Polynomgrades ständig größer, und das Ergebnis ergibt sich additiv aus einer Vielzahl sehr großer Zahlen, die auf immer mehr Stellen genau bestimmt werden müssen, so daß man an die Grenzen selbst einer Groß-rechenanlage stößt. Dagegen bleibt die Größenordnung der Koeffizienten des Redlich-Kister-Ansatzes bei Hinzunahme weiterer Glieder erhalten. Mit zunehmendem Polynomgrad wird der Betrag der Koeffizienten höherer Ordnung im allgemeinen kleiner, ihre statistischen Toleranzen werden größer.

Der Redlich-Kister-Ansatz ist, obwohl er im ersten Glied den Ansatz von Porter für die "reguläre Lösung" enthält, rein empirisch und kann die Forderung I nicht erfüllen. Eine molekulartheoretische Interpretation erlauben dagegen die Ansätze von Van Laar, Scatchard/Hamer, Wilson, Heil/Prausnitz sowie Renon/Prausnitz für die freie Exzeß-enthalpie [21;22;28]. Allein schon die Vielfalt dieser Ansätze, die sich teilweise ineinander überführen lassen [21;22;29], deutet schon an, daß beim heutigen Stand der

statistischen Thermodynamik bezüglich flüssiger Mischungen die erste der Forderungen I bis IV fallengelassen werden kann. So räumt zum Beispiel Wilson selbst ein, daß die Interpretation seiner Gleichung "halbtheoretisch" ist [30]. In Wirklichkeit ist leicht einzusehen, daß es nicht viele Gleichungen für Exzeßfunktionen geben kann, die mit nur zwei oder drei Koeffizienten eine gute Anpassungsfähigkeit an die verschiedensten Kurvenformen aufweisen. Und die Wilson-Gleichung ist zweifellos diejenige dieser halbempirischen Gleichungen, die den Forderungen II bis IV noch am ehesten gerecht wird.

Daß halbempirische Gleichungen die Konzentrationsabhängigkeit der freien Exzeßenthalpie für zahlreiche Gemische gut wiederzugeben vermögen, liegt daran, daß die $\bar{G}^E(x)$ -Kurven im allgemeinen einen wesentlich unkomplizierteren Verlauf aufweisen als die entsprechenden $\bar{H}^E(x)$ - oder $\bar{S}^E(x)$ -Kurven (siehe [31]). Legt man sich auf einen halbempirischen Ansatz für die freie Exzeßenthalpie fest, dann muß man an ihm auch in Bezug auf die übrigen Exzeßfunktionen festhalten, wobei folgende Beziehungen zu erfüllen sind:

$$\bar{V}^E = \left(\frac{\partial \bar{G}^E}{\partial p} \right)_{T, x} \quad (7.1)$$

$$\bar{S}^E = - \left(\frac{\partial \bar{G}^E}{\partial T} \right)_{p, x} \quad (7.2)$$

$$\bar{H}^E = -T^2 \cdot \frac{\partial \left(\frac{\bar{G}^E}{T} \right)_{p, x}}{\partial T} = \bar{G}^E + T \cdot \bar{S}^E \quad (7.3)$$

$$\bar{C}_p^E = -T \left(\frac{\partial^2 \bar{G}^E}{\partial T^2} \right)_{p, x} = T \left(\frac{\partial \bar{S}^E}{\partial T} \right)_{p, x} = \left(\frac{\partial \bar{H}^E}{\partial T} \right)_{p, x} \quad (7.4)$$

Man erkennt, daß halbempirische Ansätze, welche die Exzeßfunktionen nach (7.1) bis (7.4) thermodynamisch konsistent beschreiben, die Forderungen III und IV nicht mehr zu erfüllen vermögen, weil ein in den Koeffizienten nichtlinearer Ansatz bei jeder Differentiation zu einer Vermehrung der Anzahl von Koeffizienten sowie zu einer Komplizierung des mathematischen Ausdrucks führt. Schränkt man diesen Nachteil ein durch fragwürdige Annahmen über die Unabhängigkeit gewisser Koeffizienten von Temperatur und Druck, dann schränkt man damit auch die Anpassungsfähigkeit an experimentelle $\bar{V}^E$ -, $\bar{H}^E$ - oder $\bar{C}_p^E$ -Werte ein, weil ja die nichtdifferenzierten Koeffizienten schon durch die Anpassung an die $\bar{G}^E$ -Werte festliegen. Zur Wiedergabe der Meßgenauigkeit von $\bar{H}^E$ -Daten reichen jedoch drei anpassbare Koeffizienten, wie sie die Ansätze von Wilson, Heil/Prausnitz und Renon/Prausnitz maximal aufweisen [22;28;30], selten aus.

Ferner bedingt ein in den Koeffizienten nichtlinearer Ansatz auch ein nichtlineares System von Normalgleichungen, welches nur durch ein Iterationsverfahren gelöst werden kann, wobei je nach Konvergenz des Verfahrens schon einigermaßen brauchbar abgeschätzte Rohwerte der Koeffizienten bekannt sein müssen. Demgegenüber liefert der in den Koeffizienten lineare Redlich-Kister-Ansatz ein lineares Normalgleichungssystem, das direkt lösbar ist. Die Form des Ansatzes bleibt auch nach dem Differenzieren gemäß (7.1) bis (7.4) für alle Exzeßfunktionen gleich, wenn für alle Exzeßfunktionen derjenige Polynomgrad gewählt wird, der zur Wiedergabe der kompliziertesten Kurve notwendig ist.

7.2 Ausgleichsrechnung für Exzeßfunktionen

Die bisherigen Überlegungen haben schon gezeigt, daß der Redlich-Kister-Ansatz gegenüber allen bekannten, anderen Ansätzen erhebliche Vorteile aufweist. In den letzten Jahren sind aber sehr viele Veröffentlichungen über halb-

empirische Ansätze erschienen, besonders über die Ansätze von Wilson [30] und Renon/Prausnitz [32]. Daher wurden mehrere Modellrechnungen durchgeführt, wobei folgende Ansätze verglichen wurden: der Redlich-Kister-Ansatz, der Wilson-Ansatz für die freie Exzeßenthalpie sowie der daraus nach (7.1) folgende Ansatz für die Exzeßenthalpie, welcher dem Ansatz von Renon und Prausnitz entspricht.

Wird mit $\bar{F}^E$ eine beliebige, dimensionslos gemachte Exzeßfunktion für ein Gemisch aus den Komponenten A und B bezeichnet, dann lauten die entsprechenden Ansätze für $\bar{F}^E$ bzw. für die partiellen Exzeßfunktionen f_A^E und f_B^E :

Redlich-Kister:

$$\begin{aligned}\bar{F}^E &= x(1-x) \sum_{i=0}^{N-1} A_i \cdot (1-2x)^i \\ f_A^E &= x^2 \sum_{i=0}^{N-1} A_i \cdot [1-2x+2i(1-x)] \cdot (1-2x)^{i-1} \\ f_B^E &= (1-x)^2 \sum_{i=0}^{N-1} A_i \cdot [1-2x-2ix] \cdot (1-2x)^{i-1}\end{aligned}\quad (7.5)$$

N = Anzahl der Koeffizienten

Wilson ($\bar{G}^E$):

$$\begin{aligned}\bar{F}^E &= -A_0 \{ (1-x) \ln[1-x+A_1x] + x \ln[x+A_2(1-x)] \} \\ f_A^E &= A_0 \left\{ \frac{A_1x}{1-x+A_1x} - \frac{A_2}{x+A_2(1-x)} - \ln[1-x+A_1x] \right\} \\ f_B^E &= A_0 \left\{ \frac{A_2(1-x)}{x+A_2(1-x)} - \frac{A_1}{1-x+A_1x} - \ln[x+A_2(1-x)] \right\}\end{aligned}\quad (7.6)$$

Bei der 2-parametrigen Wilson-Gleichung wird der Koeffizient A_0 gleich 1 gesetzt. Sie hat aber den Nachteil, daß sie die freie Exzeßenthalpie von Gemischen mit Mischungslücke nicht

zu beschreiben vermag [30;32;33]. Daher wurde die 3-parametrische Wilson-Gleichung vorgezogen. Die Differentiation dieser Gleichung gemäß (7.1) liefert [34]:

Wilson ($\bar{H}^E$):

$$\begin{aligned}\bar{F}^E &= x(1-x) \left\{ \frac{B_0}{1-x+B_2x} + \frac{B_1}{x+B_3(1-x)} \right\} \\ f_A^E &= x^2 \left\{ \frac{B_0 B_2}{[1-x+B_2x]^2} + \frac{B_1}{[x+B_3(1-x)]^2} \right\} \\ f_B^E &= (1-x)^2 \left\{ \frac{B_0}{[1-x+B_2x]^2} + \frac{B_1 B_3}{[x+B_3(1-x)]^2} \right\}\end{aligned}\quad (7.7)$$

Die Beziehungen (7.7) entsprechen der sogenannten "NRTL"-Gleichung von Renon und Prausnitz [32] mit dem Unterschied, daß die NRTL-Gleichung für die freie Exzeßenthalpie aufgestellt wurde, und daß die vier Koeffizienten über halbttheoretische Ansätze miteinander verknüpft sind, so daß die NRTL-Gleichung nur drei anpassbare Parameter enthält. Sie dürfte also kompliziertere $\bar{F}^E(x)$ -Kurven eher schlechter wiedergeben als der Ansatz nach (7.7).

Für die Anpassungsfähigkeit der mathematischen Ansätze an gemessene $\bar{F}^E(x)$ -Kurven gibt es zwei Kriterien, die Fehlerquadratsumme und die Wiedergabe der partiellen Exzeßfunktion f_A^E und f_B^E . Von diesen interessieren besonders die Werte für unendliche Verdünnung (Randwerte), weil mit ihrer Kenntnis die Exzeßfunktion einer schwachverdünnten Lösung nach dem Grenzesetz der ideal verdünnten Lösung leicht berechnet werden kann [siehe (5.39)]. Die Randwerte der partiellen Exzeßfunktionen lassen sich durch Extrapolation aus gemessenen $\bar{F}^E$ -Werten bestimmen:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\bar{F}^E}{x(1-x)} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\frac{\partial \bar{F}^E}{\partial x}}{1-2x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial \bar{F}^E}{\partial x} \quad (7.8)$$

$$\text{Mit} \quad f_B^E = \bar{F}^E + (1-x) \frac{\partial \bar{F}^E}{\partial x} \quad (7.9)$$

folgt aus (7.8)

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\bar{F}^E}{x(1-x)} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{f_B^E - \bar{F}^E}{1-x} = f_B^E (x=0) \equiv f_{BA}^E \quad (7.10)$$

Entsprechend gilt

$$\lim_{x \rightarrow 1} \frac{\bar{F}^E}{x(1-x)} = f_A^E (x=1) \equiv f_{AB}^E \quad (7.11)$$

Trägt man also die $\frac{\bar{F}^E}{x(1-x)}$ -Werte über der Konzentration auf und extrapoliert die Ausgleichskurve bis zu den Rändern des Konzentrationsbereiches, dann lassen sich die gesuchten f_{AB}^E - und f_{BA}^E -Werte unmittelbar ablesen. Ferner läßt sich schon aus dem Verlauf der $\frac{\bar{F}^E}{x(1-x)}$ -Kurve abschätzen, wieviel Koeffizienten in einem Redlich-Kister-Ansatz zum sinnvollen Ausgleich der Meßpunkte mindestens benötigt werden. Ein weiterer Vorteil des $\frac{\bar{F}^E}{x(1-x)}$ -Diagramms besteht darin, daß die Abweichungen der Meßwerte von der Ausgleichskurve und damit Meßungenauigkeiten deutlicher zum Ausdruck kommen.

Auch der rechnerische Ausgleich wird unabhängig davon, ob das Produkt $x(1-x)$ im Ansatz enthalten ist oder nicht, zweckmäßigerweise mit den $\frac{\bar{F}^E}{x(1-x)}$ -Daten vorgenommen. Denn die $\frac{\bar{F}^E}{x(1-x)}$ -Kurve hat stets einen weniger gekrümmten Verlauf als die $\bar{F}^E(x)$ -Kurve, so daß die Meßwerte alle gleichgewichtet werden können (Gewichtsfaktor 1). Eine andere Wichtung ist sowieso kaum möglich, weil es eine Fülle von Meßverfahren für die verschiedenen Exzeßfunktionen gibt, wobei die Abсолютgenauigkeit der Meßwerte, die selten bekannt ist, vom Verlauf der $\bar{F}^E(x)$ -Kurve selbst und damit nur in indirekter Weise von der Konzentration abhängen kann (siehe Kapitel 6).

Um die Anpassungsfähigkeit der Ansätze (7.5) bis (7.7) an Meßwerte zu testen, wurden Stützstellen mit willkürlicher Verteilung längs verschiedener Polynomkurven (mit und ohne Nulldurchgang) vorgegeben, welche von keinem dieser Ansätze richtig, sondern nur näherungsweise wiedergegeben werden können. Dabei wurde der Konzentrationsbereich in zwei Teilbereiche mit unterschiedlichem Polynomgrad der $\bar{F}^E(x)$ -Kurve zerlegt. Die Polynome wurden so definiert, daß sie an der Bereichsgrenze gleiche Ordinatenwerte und gleiche Steigungen aufweisen. Die resultierenden $\bar{F}^E(x)$ -Kurven sind also über den gesamten Konzentrationsbereich differenzierbar und genügen somit der Gibbs-Duhem-Gleichung. Sie können aber keine realen Gemische repräsentieren, weil die partiellen Exzeßfunktionen an der Bereichsgrenze einen Knick aufweisen. Für die Frage der Anpassungsfähigkeit mathematischer Ansätze an (gegebenenfalls fehlerhafte) Meßwerte ist das jedoch ohne Belang.

Die Ausgleichsrechnung für die Wilson ($\bar{G}^E$)- und die Wilson ($\bar{H}^E$)-Gleichung wurden mittels eines Spline-Fit-Programms von IBM durchgeführt [35]. Es hat sich gezeigt, daß bei vorgegebener Anzahl von Koeffizienten der Redlich-Kister-Ansatz stets die kleinste Fehlerquadratsumme liefert. Sie ist oft um Größenordnungen kleiner als bei anderen Ansätzen. Die Fähigkeit zur Minimierung der Fehlerquadratsumme ist beim Redlich-Kister-Ansatz so überragend, daß er geradezu als "Maßstab" bei der Beurteilung anderer Ansätze für Exzeßfunktionen dienen kann.

Neben der Fehlerquadratsumme stellt die Wiedergabe der partiellen Exzeßfunktionen ein weiteres Kriterium für die Qualität einer Ausgleichskurve dar. So wie die Differenziation einer Ausgleichskurve deren Unzulänglichkeit verdeutlicht, so weisen die nach einer Ausgleichskurve berechneten, partiellen Exzeßfunktionen wesentlich größere, relative Abweichungen von den entsprechenden Idealkurven auf als die integrale Exzeßfunktion. Besonders deutlich

wird das an den Rändern des Konzentrationsbereiches, wo die Funktionswerte $\bar{F}^E=0$ in allen Gleichungen implizit schon enthalten sind, wo aber die Fehler der partiellen Exzeßfunktionen besonders groß werden. Bei vorgegebener Koeffizientenzahl werden die partiellen Exzeßfunktionen vom Redlich-Kister-Ansatz besser wiedergegeben als von den halbempirischen Ansätzen.

Im Gegensatz zu den halbempirischen Ansätzen mit beschränkter Koeffizientenzahl kann ein Redlich-Kister-Ansatz mit zunehmender Anzahl von Koeffizienten den Stützstellen immer besser angepaßt werden. Die partiellen Exzeßfunktionen "knicken" dann aber zum Rand hin immer stärker zu physikalisch unsinnigen Werten ab. Der Preis für die bessere Anpassungsfähigkeit im Innern des Konzentrationsbereiches ist also eine viel schlechtere Extrapolationsfähigkeit zum Rand hin. Wie gut die Extrapolationsfähigkeit der Ausgleichsfunktion ist, hängt davon ab, wie kompliziert die Stützstellen liegen und wie nahe die Stützstellen an die Ränder des Konzentrationsbereiches heranreichen. Sieht man von einfachen Fällen ab, steht man oft vor dem Dilemma, ob man auf die Wiedergabe der Meßgenauigkeit oder auf die physikalisch sinnvolle Wiedergabe der partiellen Exzeßfunktionen verzichten soll.

7.3 Ermittlung der Randwerte der partiellen Exzeßfunktionen

Da die Forderung an eine Ausgleichsfunktion, eine Minimierung der Fehlerquadratsumme bei gleichzeitig guter Extrapolationsfähigkeit zu gewährleisten, eine ungleich schwierigere mathematische Aufgabenstellung bedeutet als die Forderung nach Minimierung der Fehlerquadratsumme allein, bedingt sie auch eine unkonventionelle Lösung. Beim zweiten Ausgleich der Stützstellen wurde noch je eine Stützstelle $[\frac{\bar{F}^E}{x(1-x)}]$ am Rand des Konzentrationsbereiches hinzugezogen. Da bei der Wilson ($\bar{G}^E$)-Gleichung die Grenzwerte $\lim_{x \rightarrow 0,1} \frac{\bar{F}^E}{x(1-x)}$ mathematisch undefiniert sind, was ein zusätz-

licher Nachteil ist, wurden als Ersatz die $\frac{\bar{F}^E}{x(1-x)}$ -Werte für $x=0,01$ und $x=0,99$ in die Ausgleichsrechnung miteinbezogen. Um eine gute Wiedergabe der f_{AB}^E - und f_{BA}^E -Werte zu erzwingen, wurden die beiden Stützstellen am Rand hundertfach stärker gewichtet als die übrigen Stützstellen.

Durch die erzwungene Anpassung der Ausgleichskurven an die Randwerte wird natürlich die Anpassungsfähigkeit im Innern des Konzentrationsbereiches verschlechtert, bei den halbempirischen Ansätzen jedoch in weit stärkerem Maße als beim Redlich-Kister-Ansatz. Noch stärker aber wird durch die beiden Randbedingungen, welche mit der besonderen Wichtung der Randwerte eingeführt wurden, die Wirkung höherer Glieder im Redlich-Kister-Ansatz vermindert. Dennoch läßt sich auf diese Weise mittels eines Redlich-Kister-Ansatzes höherer Ordnung die Fehlerquadratsumme bei gleichzeitiger, physikalisch sinnvoller Wiedergabe der partiellen Exzeßfunktionen in einem Maße minimieren, wie es mit halbempirischen Ansätzen nie möglich wäre.

Beim Ausgleich gemessener $\bar{F}^E$ -Daten tritt die Schwierigkeit auf, daß die Randwerte f_{AB}^E und f_{BA}^E als Differentialquotienten nur in endlicher Näherung meßbar sind. Die Meßwerte der partiellen Exzeßfunktionen liegen also stets in endlichem Abstand vom Konzentrationsrand entfernt und werden, wenn sie besonders nahe am Rand liegen, entsprechend ungenau. Am genauesten lassen sich die f_{AB}^E - und f_{BA}^E -Werte durch Extrapolation ermitteln, die in jedem Fall an der Graphik zu überprüfen ist. Dabei ist es von Vorteil, wenn nicht nur die $\frac{\bar{F}^E}{x(1-x)}$ -Daten, sondern auch die f_A^E - und f_B^E -Daten, falls sie bekannt sind, über der Konzentration aufgetragen werden, weil dann die Randwerte als Schnittpunkte dreier Linien besser zu bestimmen sind.

Führt die Ausgleichsrechnung zu Randwerten, die der graphischen Extrapolation widersprechen, dann sind die graphisch extrapolierten Randwerte in die Ausgleichsrechnung

einzu beziehen und (je nach Zuverlässigkeit der graphischen Extrapolation und je nach Streuung der Meßwerte) 10-, 100- oder 1000-fach stärker zu wichten als die Meßwerte selbst. Ein derartiges Einbeziehen nicht gemessener Werte in die Ausgleichsrechnung mag als besondere Willkür erscheinen, ist jedoch das einfachste und zuverlässigste Mittel, die Unzulänglichkeit eines allein auf die Minimierung der Fehlerquadratsumme hinarbeitenden Ausgleichsverfahrens aufzuheben.

7.4 Eine zweckmäßige Umformung des Redlich-Kister-Ansatzes

Die graphische Darstellung einer Ausgleichskurve kann durch die Angabe einer Ausgleichsfunktion eigentlich nur ersetzt werden, wenn man sich schon beim Lesen der Gleichung ein ungefähres Bild vom Verlauf der Ausgleichskurve machen kann. Zur im weitesten Sinne einfachen Handhabung einer Ausgleichsfunktion gehört also auch die einfache Lesbarkeit. Ein Ansatz zur mathematischen Beschreibung von Exzeßfunktionen, welcher diese Bedingung in besonderem Maße erfüllt, ist der neue Ansatz nach (7.12).

$$\frac{\bar{f}_E}{x(1-x)} = B_0 + B_1(1-2x) - 4x(1-x) \sum_{i=2}^{N-1} B_i (1-2x)^{i-2} \quad (7.12)$$

$$\frac{f_A^E}{x^2} = B_0 + B_1(3-4x) + 4(1-x) \sum_{i=2}^{N-1} [(1-3x)(1-2x) - 2x(1-x)(i-2)] B_i (1-2x)^{i-3}$$

$$\frac{f_B^E}{(1-x)^2} = B_0 + B_1(1-4x) - 4x \sum_{i=2}^{N-1} [(2-3x)(1-2x) - 2x(1-x)(i-2)] B_i (1-2x)^{i-3}$$

Unabhängig davon, wieviele Koeffizienten für die Ausgleichsrechnung herangezogen werden, lassen die ersten drei Koeffizienten des Ansatzes (7.12) den Verlauf der Ausgleichskurve unmittelbar erkennen (Bild 8).

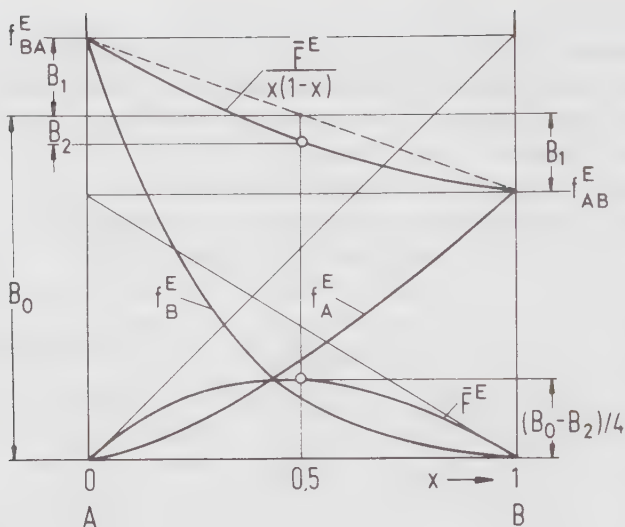


Bild 8: Graphische Interpretation des Ansatzes (7.12)

Wie die charakteristischen Eigenschaften der Ausgleichskurve von den Ansätzen (7.5) bis (7.7) und (7.12) wiedergegeben werden, zeigt die Tabelle 2.

Tabelle 2: Charakteristische Eigenschaften der Ausgleichskurven

	Wilson ($\bar{G}^E$)	Wilson ($\bar{H}^E$)	Redl.-Kist. (7.12)
$x=0: f_{BA}^E$	$A_O(1-A_1-\ln A_2)$	B_O+B_1/B_3	$\sum_{i=0}^{N-1} A_i$ B_O+B_1
$x=1: f_{AB}^E$	$A_O(1-A_2-\ln A_1)$	B_1+B_O/B_2	$\sum_{i=0}^{N-1} (-1)^i \cdot A_i$ B_O-B_1
$x=\frac{1}{2}: \frac{\bar{F}^E}{x(1-x)}$	$-2A_O \ln \left[\frac{(1+A_1)(1+A_2)}{4} \right]$	$\frac{2B_O}{1+B_2} + \frac{2B_1}{1+B_3}$	A_O B_O-B_2

Die Steigungen der Ausgleichskurve an den Rändern des Konzentrationsbereiches lassen sich aus den ersten beiden Koeffizienten des Ansatzes (7.12) unmittelbar ablesen. Die Lage des Extrempunktes von $\bar{F}^E$ -Kurven mit nur einem Extremum liegt stets in der Hälfte des Konzentrationsbereiches, wo am Rand die betragsmäßig größere Steigung der $\bar{F}^E$ -Kurve auftritt. Mit der Kenntnis der Steigungswerte f_{AB}^E und f_{BA}^E sowie des $\bar{F}^E$ -Wertes der äquimolaren Mischung kann man sich also den Verlauf der Ausgleichskurve schon sehr gut vorstellen. Umgekehrt lassen sich die ersten drei Koeffizienten des Ansatzes (7.12) nach Auftragen der $\frac{\bar{F}^E}{x(1-x)}$ -Daten über der Konzentration, entsprechend der Genauigkeit der Meßwerte, aus der Zeichnung ablesen. Dadurch ist es möglich, die Ausgleichsrechnung für ein Polynom vierten Grades zu reduzieren auf die Berechnung des vierten und fünften Koeffizienten mittels linearer Regression, wozu ein Taschenrechner genügt.

Die Fehlerquadratsumme wird beim Ausgleich nach (7.12) selten kleiner, oft jedoch größer als beim Ausgleich nach Redlich-Kister bei gleicher Anzahl von Koeffizienten. Die Koeffizienten des Redlich-Kister-Ansatzes lassen sich jedoch sehr einfach in die Koeffizienten nach (7.12) umrechnen (siehe Anhang):

$$B_{2i} = \sum_{j=1}^u A_{2j} \quad \text{mit } u = \text{INTEGER} \left(\frac{N-1}{2} \right) \quad (7.13)$$

$$B_{2i+1} = \sum_{j=1}^v A_{2j+1} \quad \text{mit } v = \text{INTEGER} \left(\frac{N-2}{2} \right)$$

Einen B-Koeffizienten nach (7.12) mit geradem Index erhält man also durch Summation aller A-Koeffizienten mit geraden Indizes nach (7.5), beginnend beim Index des gesuchten B-Koeffizienten. Entsprechendes gilt für die Koeffizienten mit ungeradem Index. Die Umrechnungsformeln (7.13) entsprechen dem Bildungsgesetz (siehe Anhang):

$$B_i = B_{i+2} + A_i \quad (7.14)$$

Der Ausgleich experimenteller $\bar{F}^E$ -Daten erfolgt also zweckmäßigerweise nach dem Redlich-Kister-Ansatz (7.5). Die Koeffizienten werden danach umgerechnet entsprechend dem Ansatz (7.12). Die so berechnete Ausgleichsfunktion vereint die Vorteile des Ansatzes (7.12) mit denen des Redlich-Kister-Ansatzes. Beide Ansätze enthalten die Terme für die "reguläre Lösung" einschließlich der sogenannten "quasichemischen" Näherung [21]. Beim Ansatz (7.12) ist das unmittelbar ersichtlich. Diese theoretische Interpretierbarkeit der beiden Ansätze wiegt jedoch gegenüber den anderen Vorzügen am geringsten, weil sich wirkliche Mischungen so gut wie nie nach dem Modell der regulären Lösung, auch nicht in der quasichemischen Näherung, verhalten.

Der Ansatz (7.12) dürfte auch für die Differentiation nach (7.1) bis (7.4) von Vorteil sein, wenn z.B. die Ausgleichsfunktionen für verschiedene Temperaturen eine unterschiedliche Anzahl von Koeffizienten aufweisen. Denn mit den ersten drei Koeffizienten des Ansatzes (7.12) wird die Charakteristik der $\frac{\bar{F}^E}{x(1-x)}$ -Kurve wesentlich besser erfaßt als mit den ersten drei Koeffizienten eines Redlich-Kister-Ansatzes gleichen Polynomgrades, was auch dadurch zum Ausdruck kommt, daß die Tendenz der Koeffizienten, mit höherem Polynomgrad betragsmäßig abzunehmen, beim Ansatz (7.12) mit Ausnahme des zweiten Koeffizienten noch stärker ausgeprägt ist als beim Redlich-Kister-Ansatz.

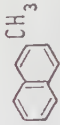
8. Meßergebnisse

8.1 Die Meßsubstanzen

Es wurden die Mischungsenthalpien von fünf binären Gemischen gemessen. Vier Gemische gehören zu den Testgemischen, welche vom Ausschuß "Thermische Zerlegung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen" der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im VDI sowie von der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen zum Testen von Rektifizier- und Destillierapparaten ausgewählt wurden. Es handelt sich um näherungsweise ideale Gemische mit entsprechend kleinen Exzeßgrößen.

Die Meßsubstanzen (siehe Tabelle 3) wurden von den Firmen E.Merck AG/Darmstadt, Fluka AG/Buchs/Schweiz, EGA-Chemie KG/Steinheim und Schuchardt/Hohenbrunn mit Reinheitsgraden zwischen 97 und 99,8 Gewichts-% bezogen und nicht weiter gereinigt. Die notwendigen Stoffwerte konnten der Literatur entnommen werden (Literaturangaben in Tab. 3), mit Ausnahme der isobaren spezifischen Wärmekapazität von Chlorbenzol. Sie wurde gemessen.

Tabelle 3:
Verzeichnis der Meßsubstanzen mit Literaturangaben für Werte
der Dichte und isobaren Wärmekapazitäten

Substanz	Benzol	Toluol	1,2-Dichlor- äthan	n-Heptan	Äthylbenzol	Chlorbenzol	1-Methyl- naphthalin	2-Methyl- naphthalin
Summenformel	C_6H_6	C_7H_8	$C_2H_4Cl_2$	C_7H_{16}	C_8H_{10}	C_6H_5Cl	$C_{11}H_{10}$	$C_{11}H_{10}$
Strukturformel			CH_2ClCH_2Cl	$CH_3(CH_2)_5CH_3$				
Molmasse/g·mol ⁻¹	78,108	92,134	98,966	100,198	106,160	112,557	142,190	142,190
Schmelzpunkt/ °C	+5,53	-94,99	-35,66	-90,61	-94,98	-45,58	-30,5	+34,6
Siedepunkt/ °C	80,10	110,62	83,47	98,43	136,19	131,70	244,7	241,1
Dichtewerte	[36; 37; 39]	[36; 37; 39]	[36; 37]	[36]	[36; 37; 39]	[36; 37; 40]	[36; 37; 38]	[36; 39]
c _p -Werte	[36; 41; 42; 43]	[41 bis 47]	[36; 42; 48]	[37; 46]	[49]	[36; 38]	[37]	[36; 37]
Hersteller	Merck	Merck	Merck	Merck	Fluka	Fluka	Schuchardt	EGA
Reinheit/Gew %	≥ 99,8	≥ 99,5	reinst	≥ 99	≥ 99 + Toluol	≥ 99,5	97	97-99

8.2 Meßwerte - Ausgleichskurven und Vergleich mit Meßwerten anderer Autoren

In den folgenden Tabellen sind die Meßwerte verschiedener Meßreihen durch waagerechte Striche voneinander getrennt. In den Tabellen ist jeweils der Meßpunkt mit der größten, absoluten Abweichung von der Ausgleichskurve mit einem Punkt gekennzeichnet. Die nach (5.37) nur näherungsweise bestimmbar, partiellen Mischungsenthalpien sind nur in der Graphik wiedergegeben. Sie weisen naturgemäß größere Abweichungen von der Ausgleichskurve auf als die Meßwerte der Mischungsenthalpie selbst (vgl. Kapitel 7.2)

Die Ausgleichsrechnung wurde, teilweise unter Einbeziehung der graphisch extrapolierten Randwerte gemäß Kapitel 7.3, nach Redlich-Kister durchgeführt. Die Koeffizienten wurden dann nach (7.13) umgerechnet und beziehen sich auf folgenden Ansatz:

$$\frac{\bar{H}^E}{J/mol} = x(1-x) [B_0 + B_1(1-2x) - 4x(1-x) \sum_{i=2}^{N-1} B_i (1-2x)^{i-2}] \quad (8.1)$$

Die molare Konzentration x bezieht sich dabei stets auf die leichter siedende, erstgenannte Komponente (Anfangsbuchstabe als Index). Mit den Koeffizienten werden die größte, relative und die größte, absolute Abweichung der Meßpunkte (Index M) von der Ausgleichskurve (Index R) angegeben. Diese Werte gewinnen jedoch ihre volle Aussagekraft erst in Verbindung mit der graphischen Darstellung der Ausgleichskurve einschließlich der partiellen Exzeßfunktionen, weil ein numerisch zu gutes Anpassen der Ausgleichskurve an die Meßwerte der physikalischen Wahrscheinlichkeit widersprechen kann.

Sofern für die verschiedenen Gemische Meßwerte anderer Autoren bei den entsprechenden Temperaturen vorlagen, wurden die Abweichungen von der Ausgleichskurve über der Konzen-

tration aufgetragen. Diese Diagramme zeigen die Streuung der eigenen Meßwerte um die Ausgleichskurve und lassen die systematischen oder regellosen Abweichungen der von anderen Autoren gemessenen Werte bezüglich der Ausgleichskurve erkennen. Diejenigen Meßpunkte anderer Autoren mit der größten, absoluten Abweichung von der Ausgleichskurve sind in den Tabellen zusätzlich angegeben.

8.2.1 Das Gemisch Benzol-n-Heptan bei 298,15 K

Dieses Gemisch diente zum Testen des Mischungskalorimeters, weil die (positive) Mischungsenthalpie relativ groß ist und nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Entsprechend gut ist die Übereinstimmung der Meßergebnisse verschiedener Autoren [50 bis 54]. Bei den Werten von Hammerl und Rätzsch [54] handelt es sich offensichtlich um ausgeglichene Werte. Daher wurden sie in Form einer durchgezogenen Kurve in das $\Delta \bar{H}^E / \bar{H}^E$ -Diagramm übernommen (Bild 10). Die Werte von Lundberg wurden mit einem Verdünnungskalorimeter besonderer Bauart gemessen [51]. Sie zeigen, daß sich die bei $x=0$ beginnende Meßreihe und die bei $x=1$ beginnende Meßreihe in der Mitte des Konzentrationsbereiches nicht zur Deckung bringen lassen. Dieses für Verdünnungskalorimeter charakteristische Verhalten tritt immer dann auf, wenn scheinbar zufällige Fehler in Wirklichkeit systematische Ursachen haben. Diese Fehler liegen im wesentlichen im Dichteunterschied der beiden Komponenten begründet und lassen sich nur beseitigen, wenn durch eine geeignete Rührvorrichtung ein schneller, turbulenter Stoffaustausch in der Mischkammer erzwungen wird. Dagegen ist bei der Apparatur von Lundberg [51] eine schnelle und intensive Vermischung der Komponenten konstruktiv behindert. Über die Apparatur von Schnaible u.a. [52] sind keine Details veröffentlicht worden. Sie gehört zu der älteren Generation von Mischungskalorimetern mit Dampfphase (siehe Kapitel 2).

Meßwerte:

x_B	$\bar{H}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_B	$\bar{H}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,084	246	0,937	279
0,159	427	0,866	520
0,224	569	0,796	701
0,315	729	0,736	813
0,407	849	0,685	880
0,489	916	0,641	916
0,551	937		
0,600	933	0,898	423
0,085	244		
0,160	430		

Ausgleichsrechnung: $N = 3$

$$B_0 = 3996 \quad B_1 = -906 \quad B_2 = 311$$

$$\left| \frac{\Delta \bar{H}^E}{\bar{H}_R^E} \right|_{\max} = 1,6\% ; \quad \left| \bar{H}_M^E - \bar{H}_R^E \right|_{\max} = 3,8 \text{ J/mol}$$

Maximale Abweichung von fremden Meßwerten:

$$x_B = 0,610 : (\bar{H}_M^E - \bar{H}_R^E)_{\max} = 27,3 \text{ J/mol [53]}$$

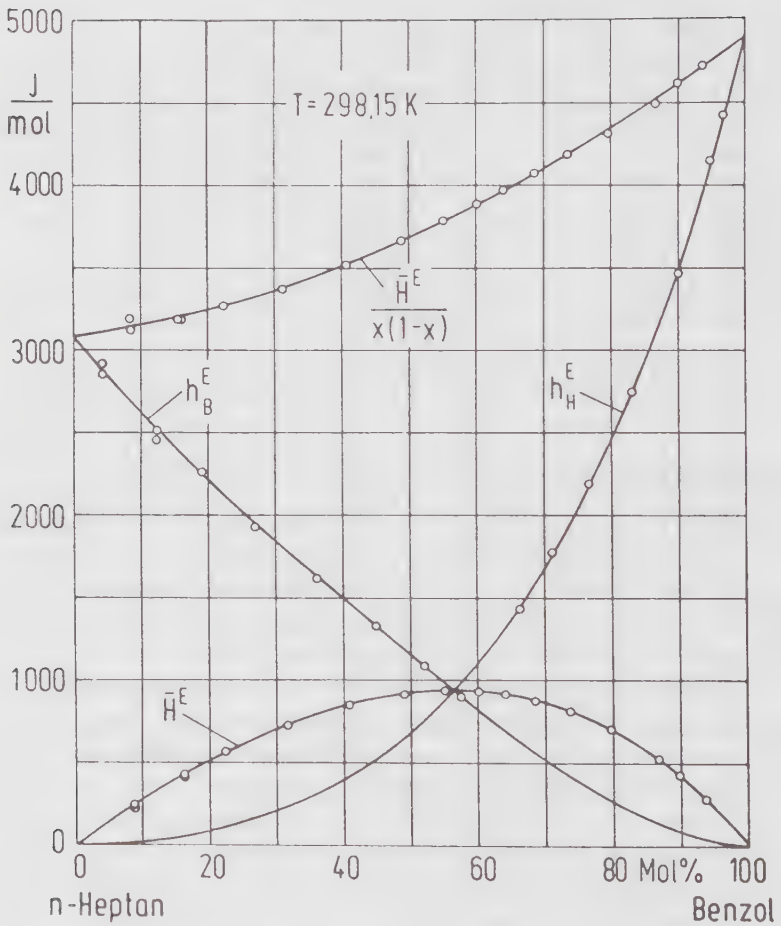


Bild 9 : Mischungsenthalpie von Benzol-n-Heptan bei 25 °C

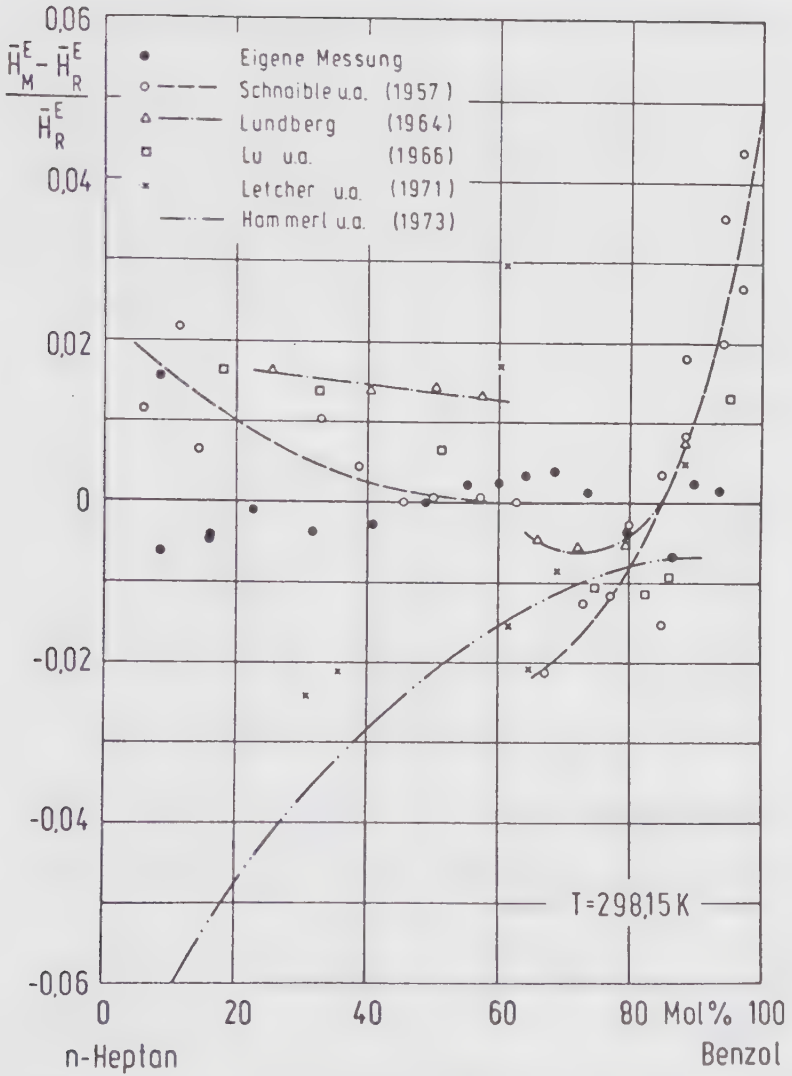


Bild 10: Mischungsenthalpie: Benzol-n-Heptan (25 °C) -
Abweichungen der Meßwerte von der Ausgleichskurve

8.2.2 Das Gemisch Benzol-1,2-Dichloräthan bei 293,15 K

Die Meßwerte für dieses Gemisch von Sieg, Crützen und Jost [55] scheinen wenig zuverlässig zu sein. Dafür spricht, daß die Übereinstimmung der eigenen Messungen mit denen anderer Autoren bei höheren Temperaturen wesentlich besser ist und die Veränderung der $\bar{H}^E(x)$ -Kurve mit zunehmender Temperatur, wie sie durch die eigenen Messungen erfaßt wurde, sehr plausibel wirkt. Beachtlich ist, daß der 1915 von Baud [56] für 15 bis 20 °C gemessene Wert einer relativ kleinen Mischungsenthalpie schon ziemlich genau ist.

Meßwerte:

x_B	$\bar{H}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_B	$\bar{H}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,045	21,7	0,942	14,4
0,123	50,4	0,849	30,8
0,206	70,2	0,734	43,3
0,287	78,1	0,646	53,7
0,353	80,2	0,577	61,8
0,407	79,6	0,523	68,0
		0,934	15,9

Ausgleichsrechnung: N = 6

$$\begin{array}{llll} B_0 = 407,5 & B_1 = 122,5 & B_2 = 125,4 \\ B_3 = -90,2 & B_4 = -8,0 & B_5 = 55,4 \end{array}$$

$$\left| \frac{\Delta \bar{H}^E}{\bar{H}_R^E} \right|_{\max} = 1,5\% ; \quad \left| \bar{H}_M^E - \bar{H}_R^E \right|_{\max} = 1,1 \text{ J/mol}$$

Maximale Abweichung von fremden Meßwerten:

$$x_B = 0,602 : (\bar{H}_M^E - \bar{H}_R^E)_{\max} = 12,0 \text{ J/mol} \quad [55]$$

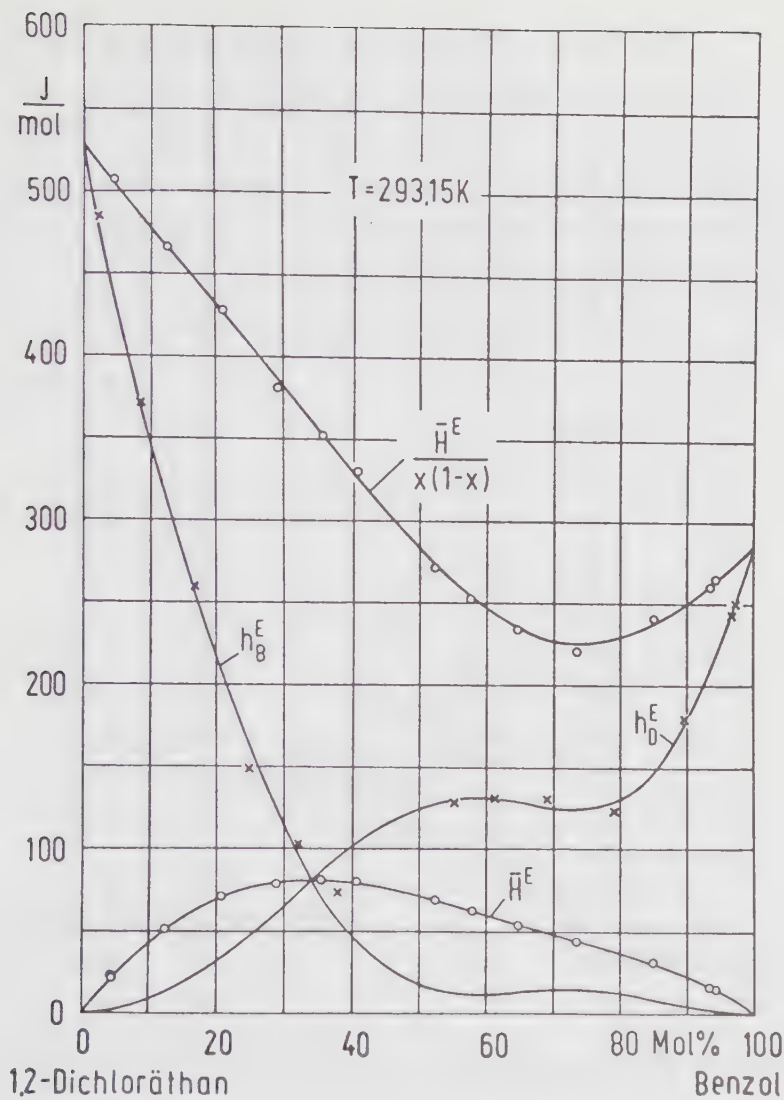


Bild 11: Mischungsenthalpie von Benzol-1,2-Dichloräthan bei 20 °C

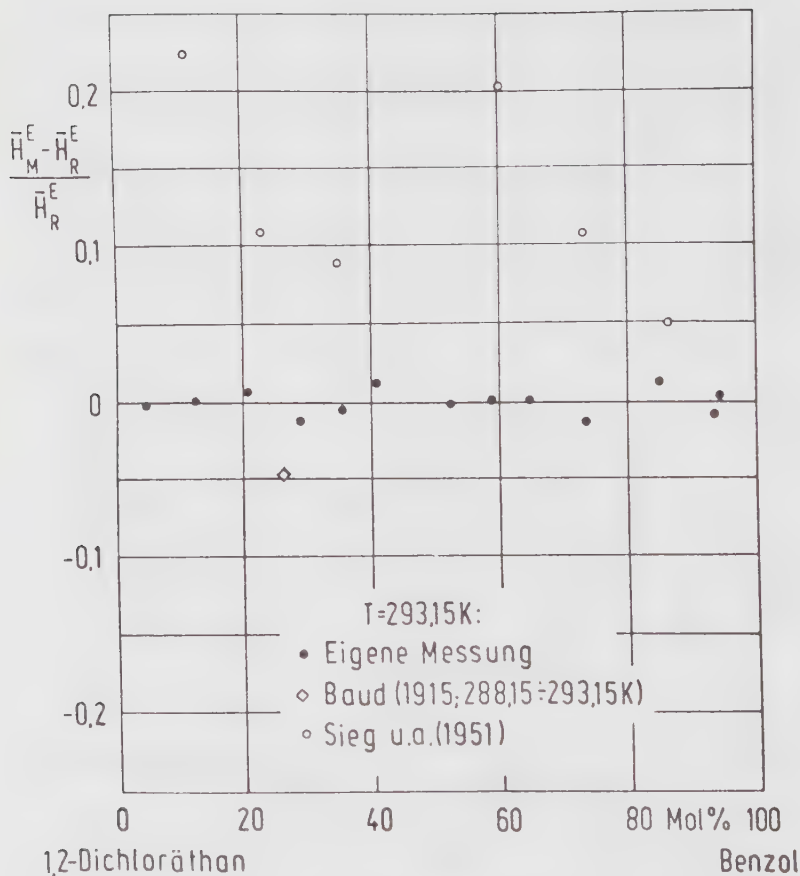


Bild 12: Mischungsenthalpie: Benzol-1,2-Dichloräthan (20°C) - Abweichungen der Meßwerte von der Ausgleichskurve

8.2.3 Das Gemisch Benzol-1,2-Dichloräthan bei 298,12 K

Die eigenen Messungen stimmen gut mit den Messungen anderer Autoren [57 bis 61] überein. Lediglich die Werte von Cheesman und Whitaker [57] zeigen im Bereich $x_B < 0,3$ systematische Abweichungen; ebenso die Werte von Otterstedt und Missen [61] für $x_B < 0,1$. Für $x_B > 0,7$ treten systematische Unterschiede zwischen den eigenen Messungen und denen von Korvezee, Ruiter, Stuyts [58] sowie Ruiter [59] auf. Bei höheren Temperaturen werden diese Unterschiede noch deutlicher (Bild 16).

Meßwerte:

x_B	$\bar{H}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_B	$\bar{H}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,082	36,8	0,893	14,0
0,155	56,4	0,785	26,2
0,234	68,9	0,688	39,5
0,311	72,4	0,612	47,9
0,374	71,8	0,552	57,2
0,426	69,0	0,503	63,2
0,076	33,9	0,898	13,6
0,144	54,8	0,792	26,1
0,123	49,2	0,696	37,8
0,220	68,7	0,620	47,8
		0,559	55,4
		0,509	61,6

Ausgleichsrechnung: $N = 5$

$$B_0 = 350,6 \quad B_1 = 194,5 \quad B_2 = 100,8$$

$$B_3 = -21,8 \quad B_4 = 21,0$$

$$\left| \frac{\Delta \bar{H}^E}{\bar{H}_R^E} \right|_{\max} = 2,0\% ; \quad \left| \bar{H}_M^E - \bar{H}_R^E \right|_{\max} = 1,0 \text{ J/mol}$$

Maximale Abweichung von fremden Meßwerten:

$$x_B = 0,181 : (\bar{H}_M^E - \bar{H}_R^E)_{\max} = -12,3 \text{ J/mol [57]}$$

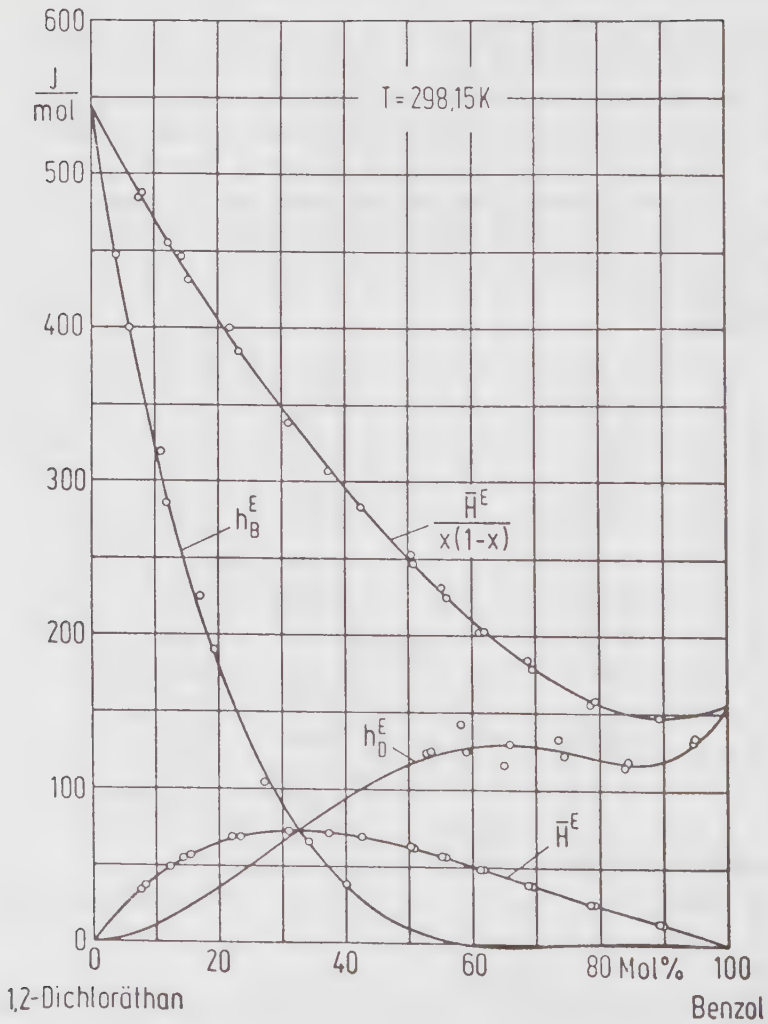


Bild 13: Mischungsenthalpie von Benzol-1,2-Dichloräthan bei 25 °C

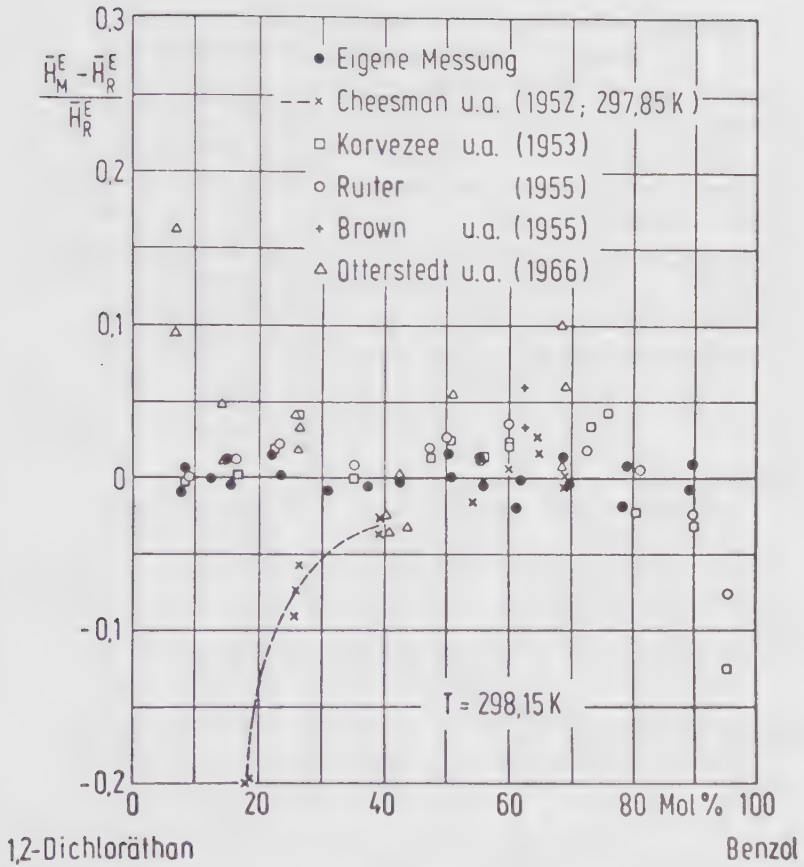


Bild 14: Mischungsenthalpie: Benzol-1,2-Dichloräthan (25 °C) -
Abweichungen der Meßwerte von der Ausgleichskurve

8.2.4 Das Gemisch Benzol-1,2-Dichloräthan bei 318,15 K

Die eigenen Messungen bei 45 °C stimmen, unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Mischungsenthalpie, relativ gut mit den Messungen von Korvezee, Ruiter und Stuyts [58] sowie Ruiter [59] überein. Lediglich für den Bereich $x_B > 0,7$, wo die Mischungsenthalpie nur noch in der Größenordnung von 15 J/mol und darunter liegt, ergeben sich große, relative Abweichungen systematischer Art, wie sie schon für 25 °C beobachtet wurden. Die Ursache könnte eventuell in der mangelnden Reinheit des verwendeten 1,2-Dichloräthans liegen (Tabelle 3), welches "bei Vorhandensein von Feuchtigkeit in 2-Chloräthanol und Hydrogenchlorid zerfallen kann" [59]. Die absoluten Abweichungen in diesem Gebiet liegen aber innerhalb -3,6 J/mol.

Meßwerte:

x_B	$\bar{H}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_B	$\bar{H}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,044	16,9	0,938	5,1
0,123	40,2	0,844	11,6
0,207	53,5	0,748	18,4
0,286	57,5	0,657	26,6
0,351	54,2	0,585	35,4
• 0,406	49,0	0,044	17,4

Ausgleichsrechnung: $N = 4$

$$B_0 = 268,7 \quad B_1 = 169,8 \quad B_2 = 96,0 \quad B_3 = -39,3$$

$$\left| \frac{\Delta \bar{H}^E}{\bar{H}_R^E} \right|_{\max} = 5,9\% ; \quad \left| \bar{H}_M^E - \bar{H}_R^E \right|_{\max} = 2,9 \text{ J/mol}$$

Maximale Abweichung von fremden Meßwerten:

$$x_B = 0,226 : (\bar{H}_M^E - \bar{H}_R^E)_{\max} = 3,9 \text{ J/mol [58]}$$

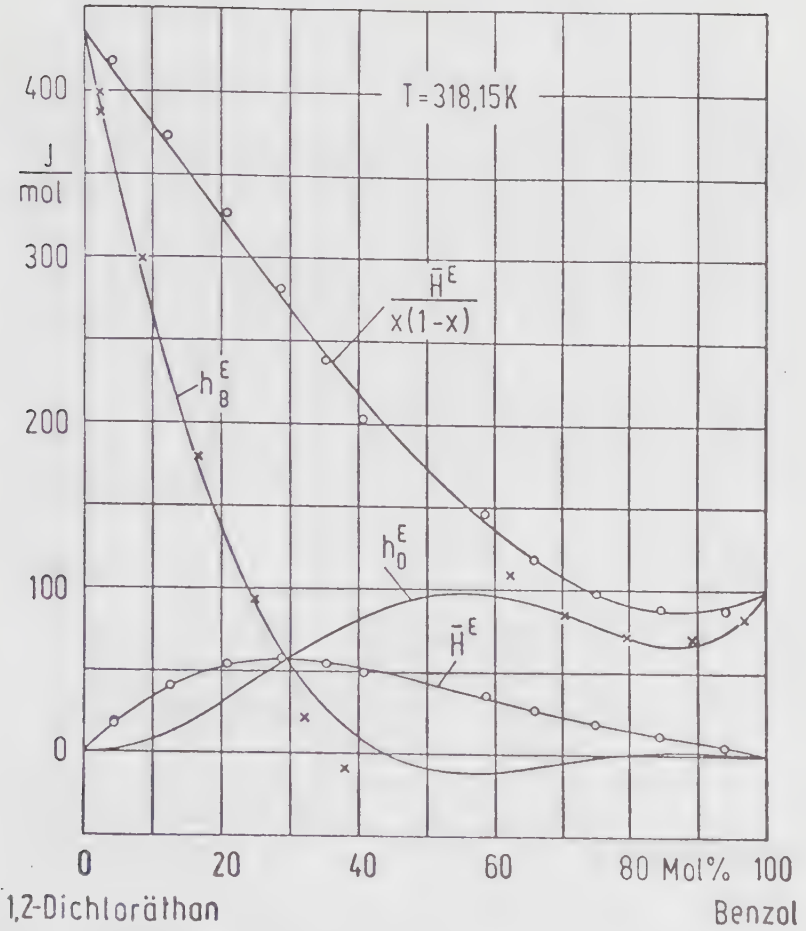


Bild 15: Mischungsenthalpie von Benzol-1,2-Dichloräthan bei 45 °C

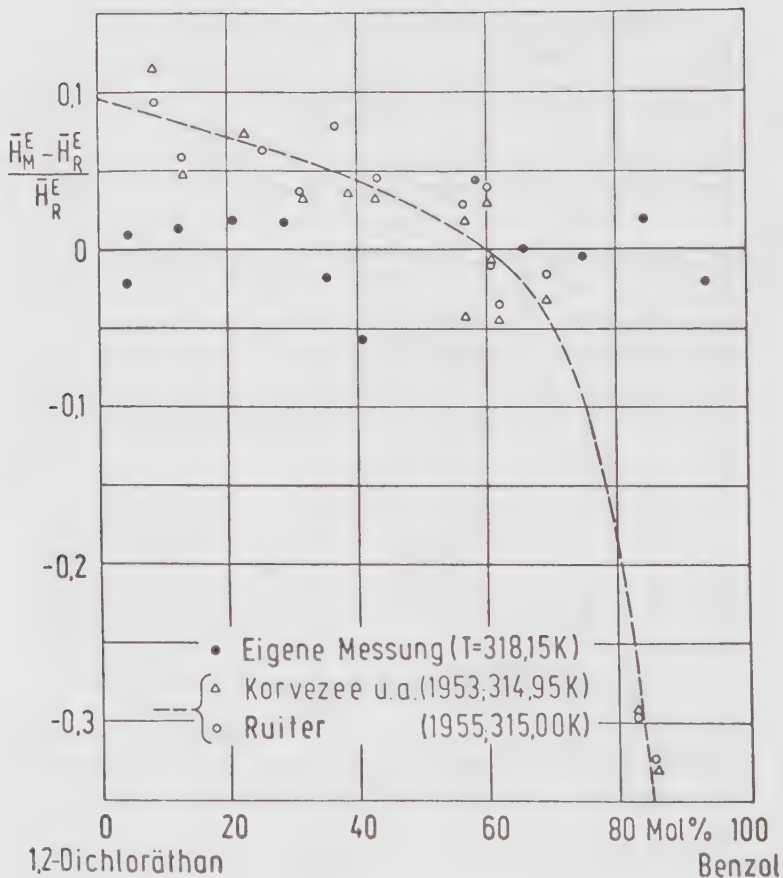


Bild 16: Mischungsenthalpie: Benzol-1,2-Dichloräthan (45 °C) -
Abweichungen der Meßwerte von der Ausgleichskurve

8.2.5 Das Gemisch 2-Methylnaphthalin-1-Methylnaphthalin
bei 318,15 K

Für dieses Gemisch konnten in der Literatur keine Meßwerte gefunden werden. Die leichter siedende Komponente (2-Methylnaphthalin) hat den höheren Schmelzpunkt und ist bei Raumtemperatur im festen Zustand (Tabelle 3). Die beiden Komponenten haben die größte Oberflächenspannung von allen Testsubstanzen und zerstörten beim intensiven Umrühren die geschlossene Oberfläche des Quecksilbers, so daß sich über der geschlossenen Quecksilbermasse noch eine Schicht von 1 bis 2 mm großen Quecksilberkügelchen bildete, die mit zunehmender Versuchszeit anwuchs. Daher mußten beide Meßreihen nach je vier Versuchen abgebrochen werden, weil sonst die Gefahr bestand, daß ein Teil der Meßsubstanz aus dem unteren Quecksilberabfluß abgeströmt wäre, was die weitere Messung verfälscht hätte.

Meßwerte:

x_{2-M}	$\bar{H}^E/J \cdot mol^{-1}$	x_{2-M}	$\bar{H}^E/J \cdot mol^{-1}$
0,055	7,3	0,950	8,7
0,139	19,0	0,862	22,8
0,228	31,7	0,772	35,6
0,314	42,7	0,685	44,4

Ausgleichsrechnung: N = 6

$$B_0 = 151,5 \quad B_1 = -26,5 \quad B_2 = -61,2$$

$$B_3 = -18,4 \quad B_4 = 18,4 \quad B_5 = 18,5$$

$$\left| \frac{\Delta \bar{H}^E}{\bar{H}^E} \right|_{\max} = 1,6\% ; \quad \left| \bar{H}_M^E - \bar{H}_R^E \right|_{\max} = 0,3 \text{ J/mol}$$

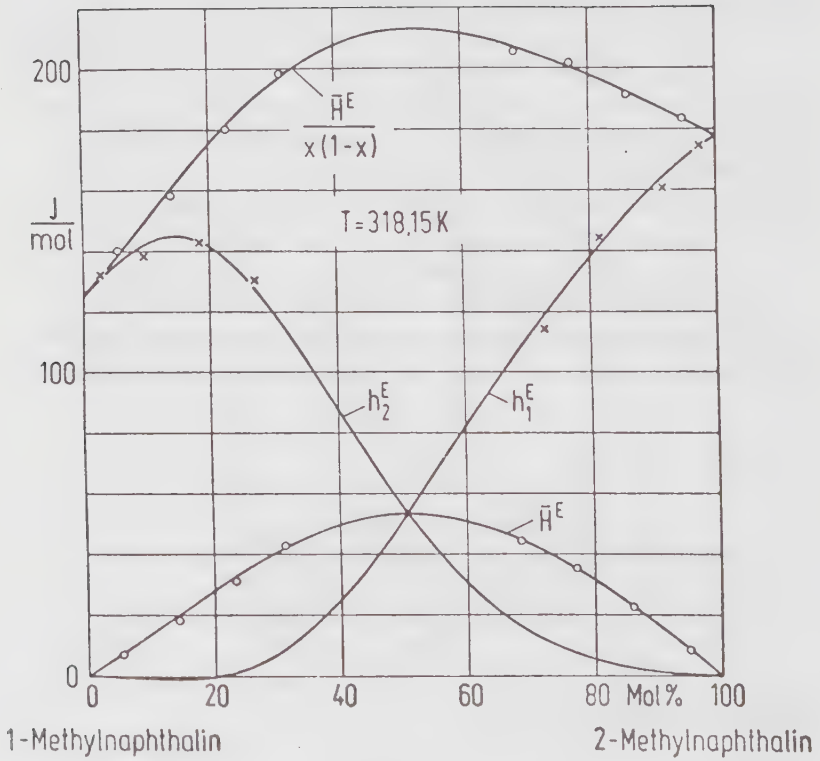


Bild 17: Mischungsenthalpie von 1-Methylnaphthalin-2-Methylnaphthalin bei 45°C

8.2.6 Das Gemisch Toluol-Chlorbenzol bei 298,15 K

Dieses Gemisch gehört nicht zu den Testgemischen. Beide Komponenten bilden jedoch mit anderen Substanzen Testgemische. Das Gemisch wurde zum Test für das Verfahren zur Messung negativer Mischungsenthalpien (Kapitel 5.5) ausgewählt, weil einerseits schon relativ viele Meßwerte vorlagen [62 bis 66] und andererseits die (negative) Mischungsenthalpie in einer für das Meßverfahren günstigen Größenordnung liegt. Daß das Messen negativer Mischungsenthalpien, sieht man von Flußkalorimetern ab, prinzipiell schwieriger und entsprechend ungenauer ist, als das Messen positiver Mischungsenthalpien, zeigt die Streuung der Meßpunkte (Bild 19). Die Messungen von Canning und Cheesman [62] wurden nach demselben Verfahren durchgeführt wie diejenigen von Cheesman und Whitaker [57] für das Gemisch Benzol-1,2-Dichloräthan. Auffallend ist die gleiche Art von systematischen Abweichungen im Bereich von 15 bis 30 Mol % der leichter siedenden Komponente (Bilder 14 und 19). Es handelt sich hier wahrscheinlich um Fehler infolge Verdampfungs- oder Kondensationseffekte, da bei dem Kalorimeter [57] eine Dampfphase vorhanden ist. Ferner sind in Bild 19 das für Verdünnungskalorimeter typische Nichtzusammentreffen der beiden von den Konzentrationsrändern ausgehenden Meßreihen anhand der Messungen von Becker, Schmahl und Pflug [65] zu erkennen. Hier zeigt sich die mäßige Genauigkeit der Titrationskalorimeter [65]. Die mit einem Flußkalorimeter moderner Bauart durchgeführten Messungen von Harsted und Thomson [66] gelten für 20 °C und 30 °C. Die Interpolation dieser Werte würde eine Abweichung um etwa 5 % von den eigenen Messungen für die äquimolare Mischung bedeuten.

Meßwerte:

x_T	$\bar{H}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_T	$\bar{H}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,053	- 22,4	0,950	- 21,6
0,083	- 33,9	0,904	- 40,4
0,090	- 36,6	0,803	- 76,1
0,186	- 70,6	0,710	-103,5
0,278	- 97,6	0,636	-117,6
0,351	-113,0	0,576	-123,6
0,410	-120,4	0,527	-125,1
0,460	-123,9		

Ausgleichsrechnung: $N = 4$

$$B_0 = -435,0 \quad B_1 = 5,0 \quad B_2 = 69,0 \quad B_3 = -14,3$$

$$\left| \frac{\Delta \bar{H}^E}{\bar{H}_R^E} \right|_{\max} = 1,3\% ; \quad \left| \bar{H}_M^E - \bar{H}_R^E \right|_{\max} = 1,0 \text{ J/mol}$$

Maximale Abweichung von fremden Meßwerten:

$$x_T = 0,418 : (\bar{H}_M^E - \bar{H}_R^E)_{\max} = 21,4 \text{ J/mol [62]}$$

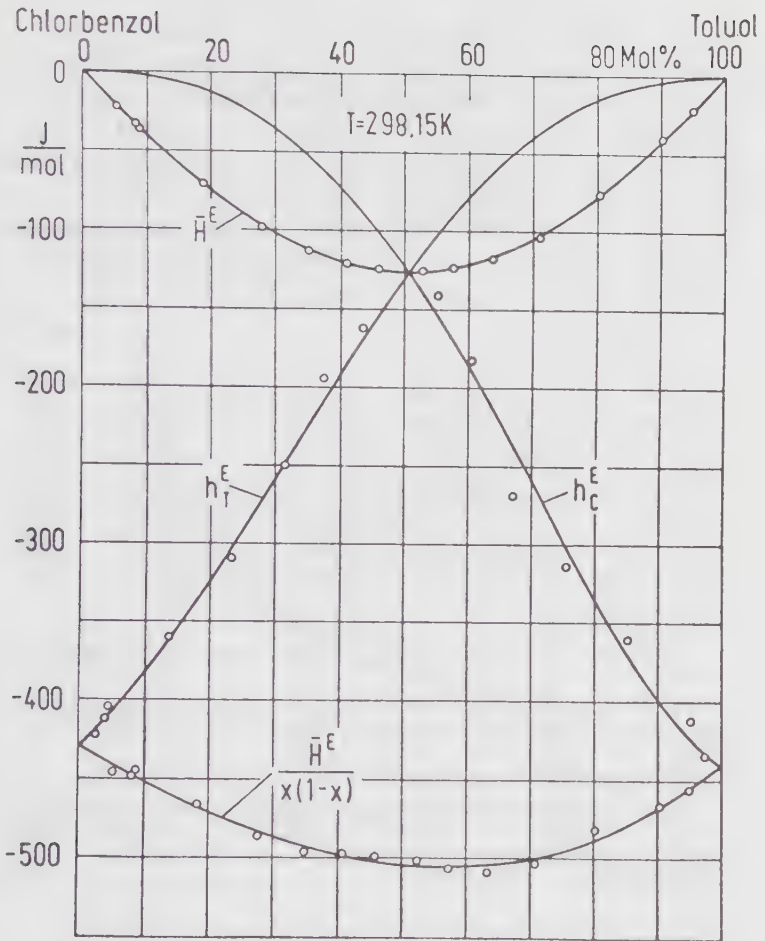


Bild 18: Mischungsenthalpie von Toluol-Chlorbenzol bei 25 °C

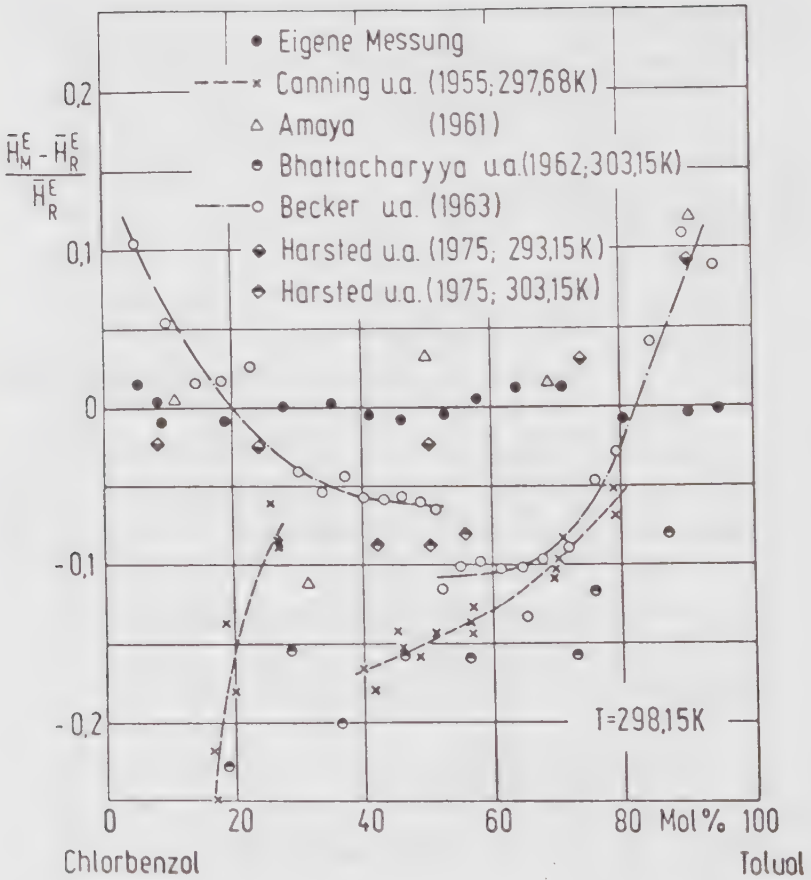


Bild 19: Mischungsenthalpie: Toluol-Chlorbenzol (25 °C) -
Abweichungen der Meßwerte von der Ausgleichskurve

8.2.7 Das Gemisch Chlorbenzol-Äthylbenzol bei 298,15 K

Daß dieses Gemisch eine ähnliche Mischungsenthalpie wie das Gemisch Toluol-Chlorbenzol aufweist, ergibt sich aus der Ähnlichkeit des Toluol- und des Äthylbenzol-Moleküls. Weil die negative Mischungsenthalpie betragsmäßig größer ist, wurde die Meßgenauigkeit schlechter (siehe Kapitel 5.5). Der Meßpunkt von Recko und Sadowska [67] stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit aber gut mit den eigenen Meßwerten überein (Bild 20): $\bar{H}_M^E - \bar{H}_R^E = 5,0 \text{ J/mol} \hat{=} -3,2\%$

Meßwerte:

x_C	$\bar{H}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_C	$\bar{H}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,062	- 30,3	0,953	- 24,6
0,162	- 77,9	0,878	- 63,2
0,246	-110,2	0,811	- 96,3
0,341	-137,2	0,727	-128,8
0,417	-151,8	0,658	-147,8
0,476	-154,6	0,601	-149,9
0,525	-154,1	0,553	-151,8

Ausgleichsrechnung: N = 4

$$B_0 = -525,0 \quad B_1 = 5,0 \quad B_2 = 107,1 \quad B_3 = -51,9$$

$$\left| \frac{\Delta \bar{H}^E}{\bar{H}_R^E} \right|_{\max} = 3,6\% ; \quad \left| \bar{H}_M^E - \bar{H}_R^E \right|_{\max} = 5,7 \text{ J/mol}$$

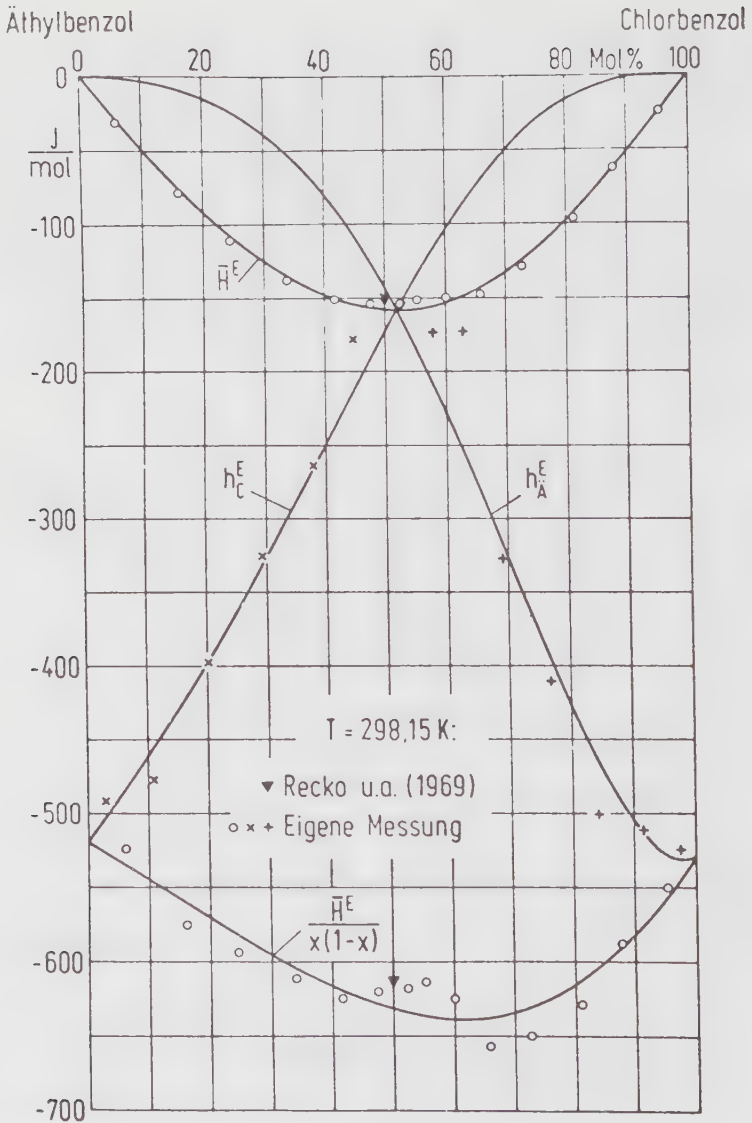


Bild 20: Mischungsenthalpie von Chlorbenzol - Äthylbenzol bei 25 °C

9. Ermittlung der Mischungsenthalpie der Flüssigphase aus Daten für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht

9.1 Theoretische Grundlagen

Für die Berechnung der Mischungsenthalpie der Flüssigphase aus einem Feld von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten gibt es zwei Möglichkeiten. In beiden Fällen wird von den thermodynamischen Bedingungen des Phasengleichgewichts Gebrauch gemacht. Sie lauten für das Gleichgewicht zwischen der Flüssigphase (f) und der Dampfphase (d) eines aus m Komponenten bestehenden Gemisches:

$$T^f = T^d = T \quad (9.1)$$

$$p^f = p^d = p \quad (9.2)$$

$$\mu_i^f = \mu_i^d \quad (i=1, \dots, m) \quad (9.3)$$

Beim ersten Verfahren werden die Gleichgewichtsbedingungen zur Berechnung der chemischen Zusatzpotentiale μ_i^E der Flüssigphase herangezogen. Die Mischungsenthalpie läßt sich dann durch Differentiation der freien Zusatzenthalpie nach der Temperatur gemäß (7.1) bestimmen.

Beim zweiten Verfahren dienen die Gleichgewichtsbedingungen zur Erstellung der Koexistenzgleichungen. Aus ihnen folgt, daß die Mischungsenthalpie auch unmittelbar durch Differentiation des Dampfdruckes nach der Temperatur bestimmt werden kann.

9.1.1 Erstes Verfahren

Die in der Definition einer thermodynamischen Exzeßfunktion implizit enthaltene Definition der idealen Lösung wird für Zustände in der Nähe des Phasengleichgewichts problematisch. Um im gesamten Zustandsgebiet einer Phase volle Differenzier-

barkeit für die Exzeßfunktionen zu gewährleisten, wird die ideale Lösung für eine flüssige Phase (T, p, x_i) folgendermaßen definiert: Man denkt sie sich aus den reinen Komponenten zusammengesetzt, wobei diese im flüssigen Zustand bei der Temperatur T und dem Druck p vorliegen mögen. Der flüssige Zustand kann gegebenenfalls nur fiktiv sein. Er liegt dann auf einer ins Naßdampfgebiet extrapolierten Isothermen. Eine entsprechende Definition wird für die ideale Lösung der Dampfphase vorgenommen. Damit folgt unter Verwendung der Gleichgewichtsbedingungen für das chemische Zusatzpotential der Komponente i in der Flüssigphase bei Phasengleichgewicht:

$$\mu_i^E = RT \ln \frac{y_i}{x_i} + \int_{p=0}^p v_i^E dp_T + \int_{p_{i0}}^p (\bar{v}_i^d - \bar{v}_i^f) dp_T \equiv RT \ln \gamma_i \quad (9.4)$$

Die Exzeßvolumina der Dampfphase sind in den seltensten Fällen als Funktion von Druck und Zusammensetzung bekannt. Daher verzichtet man meistens auf die Auswertung des ersten Integrals, indem man vereinfachend das reale Verhalten der Gasphase durch das Modell der idealen Gaslösung zu erfassen versucht. Im allgemeinen vereinfacht man jedoch noch weiter durch Anwendung des idealen Gasgesetzes auf die reinen Komponenten und vernachlässigt zusätzlich das molare Flüssigkeitsvolumen $\bar{v}_i^f$ gegenüber dem molaren Dampfolumen $\bar{v}_i^d$. Dann folgt aus (9.4) die bekannte Beziehung für den Aktivitätskoeffizienten:

$$\gamma_i \approx \frac{y_i \cdot p}{x_i \cdot p_{i0}} \quad (9.5)$$

Beachtet man, daß der Druck nur einen geringen Einfluß auf die kalorischen Zustandsgrößen von Flüssigkeiten hat, dann braucht der Druck bei der Differentiation nach (7.1) nicht konstant gehalten zu werden. Die partielle Mischungsenthalpie in der Flüssigphase erhält man dann durch Differentiation des Gleichgewichts-Aktivitätskoeffizienten aus (9.5) zu

$$h_i^E = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln y_i}{\partial T} \right)_{x_j} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \frac{y_i \cdot p}{p_{i0}}}{\partial T} \right)_{x_j} \quad (9.6)$$

9.1.2 Zweites Verfahren

Wird der durch die Bedingungen (9.1) bis (9.3) gekennzeichnete Gleichgewichtszustand verändert, so bleibt das Gleichgewicht offensichtlich erhalten, wenn

$$dT^f = dT^d = dT \quad (9.7)$$

$$dp^f = dp^d = dp \quad (9.8)$$

$$d\mu_i^f = d\mu_i^d \quad (i=1, \dots, m) \quad (9.9)$$

Das Gleichungssystem (9.9) läßt sich umformen zu

$$d(\mu_i^d - \mu_i^f) = 0 \quad (i=1, \dots, m) \quad (9.10)$$

Da für eine Zustandsänderung bei Erhaltung des Gleichgewichts die Bedingung (9.10) für jede einzelne Komponente i erfüllt ist, gelten auch die Beziehungen

$$\sum_{i=1}^m x_i d(\mu_i^d - \mu_i^f) = 0 \quad (9.11)$$

$$\sum_{i=1}^m y_i d(\mu_i^d - \mu_i^f) = 0 \quad (9.12)$$

Wird mit dem Buchstaben δ die differentielle Änderung einer Zustandsgröße bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gekennzeichnet, dann gilt für das vollständige Differential des chemischen Potentials einer Komponente i

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dp + \delta\mu_i \quad (9.13)$$

Mit (9.13) folgt aus (9.11) und (9.12) unter Beachtung von (9.7) und (9.8)

$$- \sum_{i=1}^m x_i (s_i^d - s_i^f) dT + \sum_{i=1}^m x_i (v_i^d - v_i^f) dp + \sum_{i=1}^m x_i \delta (\mu_i^d - \mu_i^f) = 0 \quad (9.14)$$

$$- \sum_{i=1}^m y_i (s_i^d - s_i^f) dT + \sum_{i=1}^m y_i (v_i^d - v_i^f) dp + \sum_{i=1}^m y_i \delta (\mu_i^d - \mu_i^f) = 0 \quad (9.15)$$

Mit der Beziehung

$$\mu_i = h_i - T \cdot s_i \quad (9.16)$$

folgt aus den Gleichungen (9.1) und (9.3) für das Gleichgewicht

$$s_i^d - s_i^f = \frac{h_i^d - h_i^f}{T} \quad (9.17)$$

Ferner gilt für beide Phasen die Gibbs-Duhemsche Gleichung

$$\sum_{i=1}^m x_i \delta \mu_i^f = 0 \quad (9.18)$$

$$\sum_{i=1}^m y_i \delta \mu_i^d = 0 \quad (9.19)$$

Mit den letzten drei Gleichungen lassen sich die Beziehungen (9.14) und (9.15) umformen zu

$$- \sum_{i=1}^m x_i (h_i^d - h_i^f) \frac{dT}{T} + \sum_{i=1}^m x_i (v_i^d - v_i^f) dp + \sum_{i=1}^m x_i \delta \mu_i^d = 0 \quad (9.20)$$

$$- \sum_{i=1}^m y_i (h_i^d - h_i^f) \frac{dT}{T} + \sum_{i=1}^m y_i (v_i^d - v_i^f) dp - \sum_{i=1}^m y_i \delta \mu_i^f = 0 \quad (9.21)$$

Die Gleichungen (9.20) und (9.21) stellen die sogenannten Koexistenzgleichungen dar. Sie wurden (in anderer Form) erstmals von Storönkina [68, (1940)] abgeleitet und haben für Gemische dieselbe Bedeutung wie die Clausius-Clapeyronsche Gleichung für Reinstoffe.

Der Koeffizient von dp in (9.20) entspricht der negativen Volumenänderung eines im Gleichgewicht befindlichen Zweiphasensystems, wenn ein Mol Dampf in eine so große Flüssigkeitsmenge kondensiert, daß sich deren Zusammensetzung dadurch praktisch nicht ändert. Der Koeffizient von dT/T entspricht der dabei auftretenden Enthalpieänderung des Systems. Der Koeffizient von dp in (9.21) entspricht der Volumenänderung bei der Verdampfung eines Mols Flüssigkeit in eine sehr große Dampfphase, der Koeffizient von dT/T der negativen Enthalpieänderung. Im folgenden wird nur noch die Gleichung (9.20) für die Kondensation betrachtet.

Das Differential $\delta\mu_i^d$ berücksichtigt vereinbarungsgemäß nur Änderungen des chemischen Potentials der Komponente i aufgrund von Konzentrationsänderungen. Hält man die Dampfzusammensetzung konstant, dann folgt für Veränderungen des Phasengleichgewichts

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{y_j} = \frac{1}{T} \frac{\sum_{i=1}^m x_i (h_i^d - h_i^f)}{\sum_{i=1}^m x_i (v_i^d - v_i^f)} \quad (9.22)$$

Bei der Auswertung von (9.22) werden dieselbe Definition der idealen Lösung und dieselben Vereinfachungen vorgenommen wie in Abschnitt 9.1.1. Dann gilt für die partielle, molare Enthalpie in der Flüssigkeit

$$h_i^f = \bar{H}_i^f + h_i^{fE} \quad (9.23)$$

Nach dem Modell der idealen Gaslösung gilt für die Dampfphase

$$h_i^d = \bar{H}_i^d \quad (9.24)$$

Führt man die Verdampfungsenthalpie $\bar{H}_i^V$ der reinen Komponente ein

$$\bar{H}_i^V(T) \approx \bar{H}_i^d - \bar{H}_i^f \quad (9.25)$$

dann folgt mit den letzten drei Gleichungen für den Zähler in (9.22)

$$\sum_{i=1}^m x_i (h_i^d - h_i^f) \approx \sum_{i=1}^m x_i \bar{H}_i^V - \sum_{i=1}^m x_i h_i^{fE} = \sum_{i=1}^m x_i \bar{H}_i^V - \bar{H}^E \quad (9.26)$$

Nach dem Modell der idealen Gaslösung gilt für die Dampfphase

$$v_i^d = \bar{V}_i^d \quad (9.27)$$

Damit folgt für den Nenner in (9.22)

$$\sum_{i=1}^m x_i (v_i^d - v_i^f) = \sum_{i=1}^m x_i \bar{V}_i^d - \bar{V}^f \approx \sum_{i=1}^m x_i \bar{V}_i^V - \bar{V}^E \quad (9.28)$$

Wendet man das ideale Gasgesetz auf die Dampfphase an, dann wird (9.28) weiter vereinfacht zu

$$\sum_{i=1}^m x_i (v_i^d - v_i^f) = \frac{RT}{P} - \bar{V}^f \quad (9.29)$$

Vernachlässigt man zusätzlich das molare Flüssigkeitsvolumen $\bar{V}^f$ gegenüber dem molaren Dampfolumen, dann folgt mit (9.26) und (9.29) aus (9.22) für die Mischungsenthalpie der Flüssigphase

$$\bar{H}^E = \sum_{i=1}^m x_i \bar{H}_i^V - RT^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{y_j} \quad (9.30)$$

9.1.3 Theoretischer Zusammenhang zwischen beiden Verfahren

Wendet man die bei der Ableitung von (9.6) und (9.30) gemachten Vereinfachungen auch auf die Clausius-Clapeyronsche Gleichung an, dann erhält man sie in der bekannten Form

$$\frac{d \ln p_{i0}}{dT} = \frac{\bar{H}_i^V}{RT^2} \quad (9.31)$$

Aus Gleichung (9.6) folgt unmittelbar

$$\bar{H}^E = RT^2 \left[\sum_{i=1}^m x_i \frac{d \ln p_{i0}}{dT} - \sum_{i=1}^m x_i \left(\frac{\partial \ln y_i^p}{\partial T} \right)_{x_j} \right] \quad (9.32)$$

Mit (9.31) folgt aus (9.30)

$$\bar{H}^E = RT^2 \left[\sum_{i=1}^m x_i \frac{d \ln p_{i0}}{dT} - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{y_j} \right] \quad (9.33)$$

Der Vergleich von (9.32) und (9.33) ergibt

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{y_j} = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{x_j} + \sum_{i=1}^m x_i \left(\frac{\partial \ln y_i}{\partial T} \right)_{x_j} \quad (9.34)$$

Die Gleichung (9.34) gilt im Rahmen der bei der Ableitung von (9.32) und (9.33) gemachten Voraussetzungen.

Wie die Gleichungen (9.32) und (9.33) zeigen, können zur Berechnung von Mischungsenthalpien nur vollständige Gleichgewichtsmessungen verwendet werden, da alle Variablen T, p, x_i, y_i bekannt sein müssen. Die Differentiationen nach (9.32) oder (9.33) müssen längs Linien gleicher Flüssigkeits- oder Dampfzusammensetzung (Isosteren) vorgenommen werden. Die experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtszustände wird jedoch selten längs Isosteren, sondern meistens längs Iso-

thermen und Isobaren durchgeführt. Zur Bestimmung der Differentialquotienten müssen also die Meßwerte meistens graphisch oder numerisch interpoliert werden. Wenn die Rechnung, sofern sie bei Vorliegen genügend vieler Meßpunkte überhaupt durchführbar ist, oft zu sehr unbefriedigenden Ergebnissen führt, dann liegt das selten an den in (9.32) und (9.33) enthaltenen Vereinfachungen, sondern meistens an der mangelnden thermodynamischen Konsistenz der Meßwerte. Weil sich nämlich die Mischungsenthalpie durch Differenzbildung aus mehreren Differentialquotienten ergibt, müssen diese sehr genau bestimmt werden.

9.2 Anwendung auf binäre Gemische

Für $m=2$ folgt mit $x_2=x$ und $y_2=y$ aus (9.34)

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_y = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_x - \frac{y-x}{y(1-y)} \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x \quad (9.35)$$

Durch Vergleich mit der Differenzierungsvorschrift

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_y = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_x - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x \quad (9.36)$$

erhält man die bekannte Beziehung

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{y-x}{y(1-y)} \quad (9.37)$$

Im Sonderfall des Zweistoffgemisches können also zum Teil auch unvollständige Gleichgewichtsmessungen, nämlich die Daten der isothermen Siedelinien, zur Berechnung der Mischungsenthalpie herangezogen werden. Denn die Beziehung (9.37) erlaubt die Berechnung der isothermen Taulinie aus den Daten der Siedelinie, sofern die bei der Ableitung gemachten Vereinfachungen zulässig sind.

In vielen Fällen liegen Gleichgewichtsmessungen nur für zwei oder drei Isothermen oder Isobaren vor. Eine Ermittlung der Mischungsenthalpie nach (9.32) oder (9.33) ist dann meistens aussichtslos. Daß auch dann noch eine brauchbare Abschätzung der Mischungsenthalpie möglich ist, zeigt die Weiterentwicklung der Beziehungen (9.32) und (9.33). Mit der Einführung des Partialdruckes

$$p_i = y_i \cdot p \quad (9.38)$$

folgt aus (9.32) für ein binäres Gemisch

$$\bar{H}^E = -RT^2 \left[(1-x) \cdot \left(\frac{\partial \ln \frac{p_1}{p_{10}}}{\partial T} \right)_x + x \cdot \left(\frac{\partial \ln \frac{p_2}{p_{20}}}{\partial T} \right)_x \right] \quad (9.39)$$

Aus der Beziehung (9.33) folgt für das binäre Gemisch

$$\bar{H}^E = RT^2 \left[x \cdot \frac{d \ln \frac{p_{20}}{p_{10}}}{dT} - \left(\frac{\partial \ln \frac{p}{p_{10}}}{\partial T} \right)_y \right] \quad (9.40)$$

Mit der Kettenregel der Differentialrechnung lassen sich die beiden Gleichungen unter Verwendung von (9.31) umformen zu

$$\bar{H}^E = -\bar{H}_1^V \cdot \left[(1-x) \left(\frac{\partial \ln \frac{p_1}{p_{10}}}{\partial \ln p_{10}} \right)_x + x \left(\frac{\partial \ln \frac{p_2}{p_{20}}}{\partial \ln p_{10}} \right)_x \right] \quad (9.41)$$

und

$$\bar{H}^E = \bar{H}_1^V \cdot \left[x \frac{d \ln \frac{p_{20}}{p_{10}}}{d \ln p_{10}} - \left(\frac{\partial \ln \frac{p}{p_{10}}}{\partial \ln p_{10}} \right)_y \right] \quad (9.42)$$

Der Vorteil der neuen Beziehungen (9.41) und (9.42) ist, daß die darin enthaltenen Differentialquotienten in guter Näherung als temperaturunabhängig angenommen werden können, wie Othmer [69;70;71] gezeigt hat (siehe auch Bilder 21,22,23, 25). Hat man aus den Gleichgewichtsdaten die Werte für bestimmte Konzentrationen interpoliert, dann lassen sich aus ihnen die Differentialquotienten von (9.41) oder (9.42) durch lineare Regression unmittelbar berechnen, wozu ein Taschenrechner genügt.

Da für die Verdampfungswärmen der reinen Komponenten oft nur wenige und ungenaue Meßwerte vorliegen, wird sie zweckmäßigerweise nach (9.31) aus Dampfdruckgleichungen berechnet. Eine einfache und relativ genaue Dampfdruckgleichung ist die Antoine-Gleichung

$$\lg p_{i0} = A_i - \frac{B_i}{t+C_i} \quad (9.43)$$

woraus sich

$$\bar{H}_i^v = RT^2 \frac{B_i \ln 10}{(t+C_i)^2} \quad (9.44)$$

ergibt. Die Konstanten der Antoinegleichung wurden für viele Stoffe bestimmt [72]. Eine andere Dampfdruckgleichung mit nur drei Konstanten ist

$$\lg p_{i0} = -\frac{A_i}{T} + B_i + C_i \lg T \quad (9.45)$$

Ihre Konstanten wurden ebenfalls für viele Stoffe bestimmt [73]. Für die Verdampfungsenthalpie folgt

$$\bar{H}_i^v = R(A_i \ln 10 + C_i \cdot T) \quad (9.46)$$

9.3 Realgaskorrektur

Versucht man, das reale Verhalten der Dampfphase durch das Modell der idealen Gaslösung zu erfassen, dann folgt aus (9.4) mit Beschränkung auf den zweiten Virialkoeffizienten und unter Vernachlässigung der Druckabhängigkeit des molaren Flüssigkeitsvolumens im Druckbereich von p_{i0} bis p für den Gleichgewichts-Aktivitätskoeffizienten

$$\gamma_i = \frac{y_i \cdot p}{x_i \cdot p_{i0}} \cdot \exp\left\{ \frac{(B_i - \bar{v}_i^f)(p - p_{i0})}{RT} \right\} \approx \frac{y_i \cdot p}{x_i \cdot p_{i0}} \cdot r_i \quad (9.47)$$

Statt (9.41) gilt dann für die Berechnung der Mischungsenthalpie nach dem ersten Verfahren

$$\bar{H}^E = RT^2 \cdot \frac{d \ln p_{10}}{dT} \left[(1-x) \cdot \left(\frac{\partial \ln \frac{p_1 \cdot r_1}{p_{10}}}{\partial \ln p_{10}} \right)_x + x \cdot \left(\frac{\partial \ln \frac{p_2 \cdot r_2}{p_{20}}}{\partial \ln p_{10}} \right)_x \right] \quad (9.48)$$

Beim zweiten Verfahren wird zusätzlich noch das Mischungsvolumen $\bar{V}^E$ der Flüssigkeitsphase vernachlässigt. Dann folgt aus (9.28), (9.26) und (9.22) mit der Clausius-Clapeyron-schen Gleichung

$$\bar{H}^E = T \cdot \sum_{i=1}^m x_i \bar{V}_i^v \frac{d \ln p_{i0}}{dT} \left[p_{i0}^{-1} \cdot \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln p_{i0}} \right)_{y_j} \right] \quad (9.49)$$

$$\text{mit} \quad \bar{V}_i^v = \frac{RT}{p_{i0}} + B_i - \bar{V}_i^f \quad (9.50)$$

Im Bereich normaler Drücke ist der Einfluß der Realgaskorrektur so gering, daß angesichts der Unsicherheit der Gleichgewichtsdaten auf sie verzichtet werden kann.

9.4 Vergleich der beiden Verfahren

Beim ersten Verfahren nach (9.41) ist die Annahme von der Temperaturunabhängigkeit der Differentialquotienten problematisch, weil unter dieser Annahme die Temperaturabhängigkeit der Mischungsenthalpie derjenigen der Verdampfungsenthalpie der reinen Stoffe entsprechen müßte [$\bar{H}_1^V$ in (9.41)]. Da dann der Ausdruck in der eckigen Klammer von (9.41) nur eine Funktion der Konzentration wäre, müßten sich die $\bar{H}^E(x)$ -Kurven für verschiedene Temperaturen alle ähnlich sein. Für Gemische, deren $\bar{H}^E(x)$ -Kurven mit der Temperatur stark variieren, können also die Differentialquotienten in (9.41) nicht mehr als unabhängig von der Temperatur angenommen werden. Zur Kontrolle empfiehlt sich in jedem Fall die graphische Auftragung der Meßwerte in doppellogarithmischen Diagrammen.

Das zweite Verfahren zur Berechnung der Mischungsenthalpie nach (9.42) hat gegenüber dem ersten Verfahren [(9.41)] den Vorteil, daß für jede Konzentration nur ein Differentialquotient zu bestimmen ist. Bei extremem Verlauf der Taulinien (z.B. Ammoniak/Wasser) ist jedoch unter Umständen die Berechnung der Mischungsenthalpie nur für einen Teil des Konzentrationsbereiches möglich. Ein weiterer Nachteil des zweiten Verfahrens besteht darin, daß für die Temperatur, für welche die Mischungsenthalpie berechnet werden soll, der Zusammenhang zwischen Dampf- und Flüssigkeitskonzentration bekannt sein muß. Nötigenfalls müssen die Gleichgewichtskonzentrationen erst durch Interpolation oder Extrapolation für die betreffende Temperatur bestimmt werden.

9.5 Das Gemisch Benzol-n-Heptan

Der Rechnung zugrundegelegt wurden die isothermen Gleichgewichtsmessungen von Werner und Schuberth [74] bei 20 °C, von Harris und Dunlop [75] bei 25 °C, von Palmer und Smith [76] bei 45 °C sowie von Fu und Lu [77] bei 75 °C. Außerdem

wurden die isobaren Messungen von Sieg [78] zwischen 300 und 760 Torr benutzt. Die für bestimmte Stoffmengengehalte graphisch interpolierten Meßwerte sind entsprechend den Beziehungen (9.41) und (9.42) in den Bildern 21 bis 23 dargestellt. In den Bildern 21 und 22 sind zusätzlich noch die isobaren Messungen von Hloušek und Hála [79] eingetragen. Aus Gründen der graphischen Darstellung wurde in Bild 23 nicht $\lg p/p_{10}$, sondern $\lg p_2/p_{10}$ für konstante Dampfkonzentration aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichskurve bleibt davon unberührt. Die Differentialquotienten nach (9.41) und (9.42) können, wie die Bilder zeigen, als unabhängig von der Temperatur angenommen werden. Sie wurden durch lineare Regression berechnet.

Der Temperaturbereich der Messungen erstreckt sich von 20 °C bis 95 °C. Die Rechnung wurde für die Temperatur $t=25$ °C vorgenommen, bei welcher die Messung der Mischungsenthalpie durchgeführt wurde (Abschnitt 8.2.1). Die Verdampfungsenthalpie von n-Heptan wurde gemäß (9.44) mit den Daten nach [72] berechnet. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung ist befriedigend (Bild 24).

Um die Mischungsenthalpie nach Gl. (9.33) zu berechnen, wurden die Dampfdruckkurven für konstante Dampfkonzentration durch Antoine-Gleichungen dargestellt. Obwohl dieselben Werte, die der Rechnung nach Gl. (9.42) zugrunde gelegt wurden, durch die Antoine-Gleichungen im Temperaturbereich von 20 bis 75 °C mit einer relativen Unsicherheit von weniger als 2‰ und darüber hinaus auf 1% genau wiedergegeben werden, führt die Differentiation zu einer derartigen Verzerrung der $\bar{H}^E(x)$ -Kurve, daß auf ihre Wiedergabe in Bild 24 verzichtet wurde. Die Verfahren nach Gl. (9.41) und (9.42) bringen also nicht nur eine Verringerung des Rechenaufwandes, sondern auch eine Erhöhung der Genauigkeit mit sich. Die Suche nach geeigneten Ansätzen zur Erfassung der Temperaturabhängigkeit von Aktivitätskoeffizienten oder Dampfdrücken erübrigt sich.

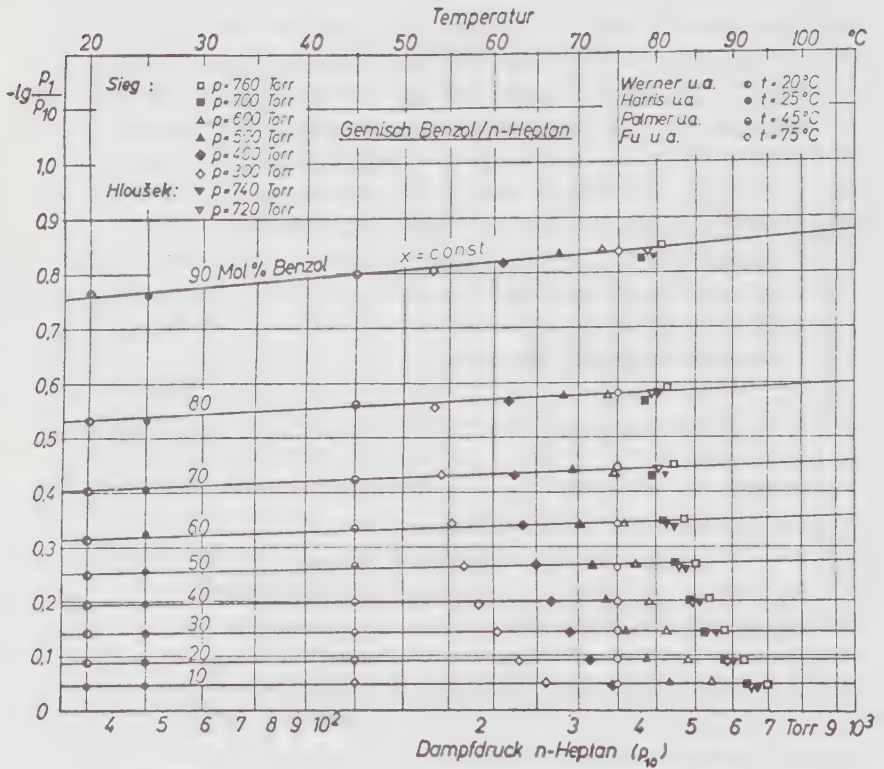


Bild 21: Linien gleicher Flüssigkeitszusammensetzung im $\lg \frac{p_1}{p_{10}}$, p_{10} -Diagramm

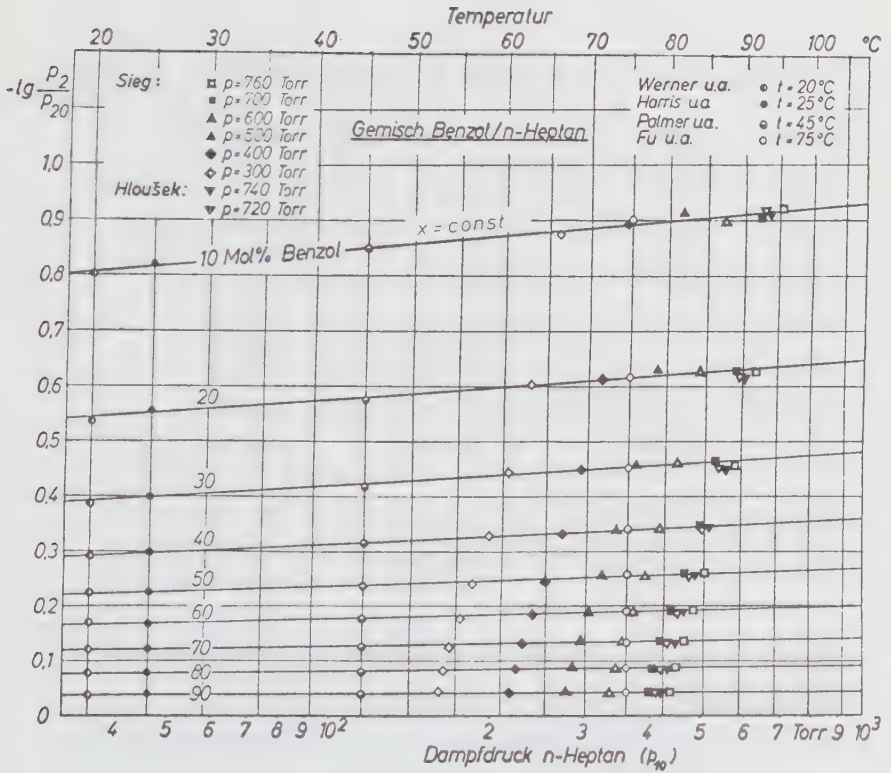


Bild 22: Linien gleicher Flüssigkeitszusammensetzung im

$$\lg \frac{p_2}{p_{20}}, p_{10}\text{-Diagramm}$$

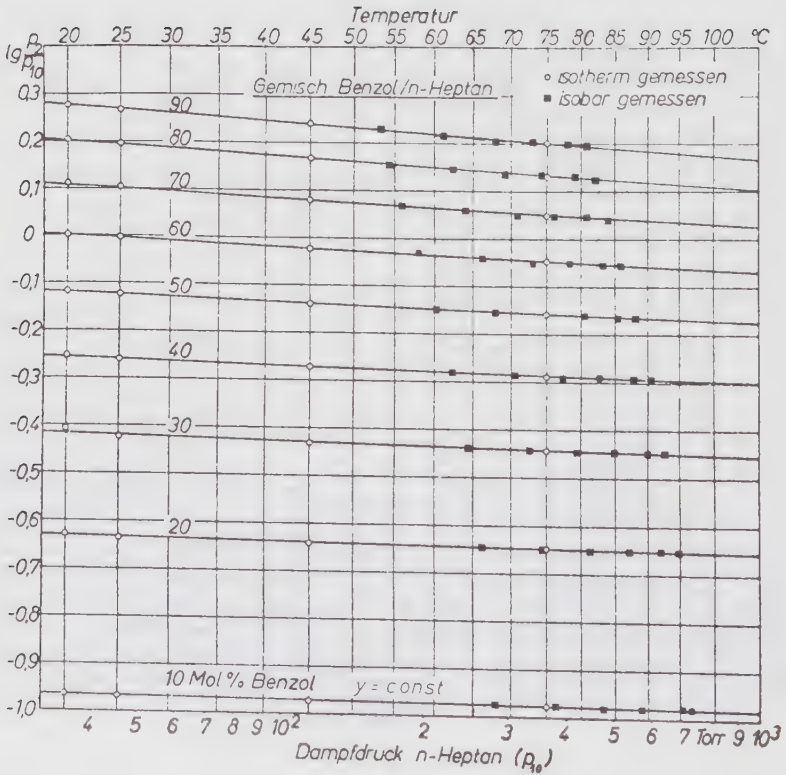


Bild 23: Linien gleicher Dampfzusammensetzung im

$\lg \frac{p_2}{p_{10}}$, p_{10} -Diagramm

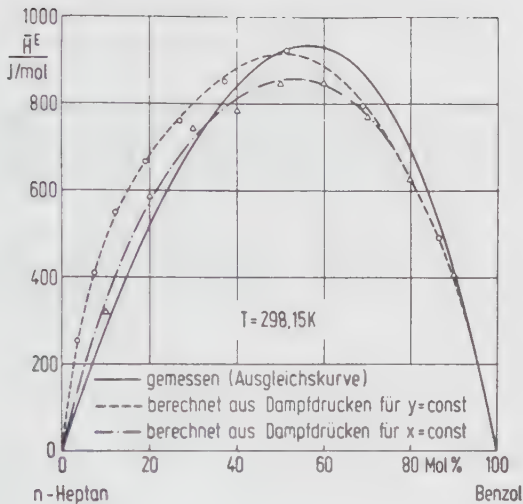


Bild 24: Vergleich von gemessener und gerechneter Mischungsenthalpie für das Gemisch Benzol-n-Heptan bei 25 °C

9.6 Das Gemisch Benzol-1,2-Dichloräthan

Zur Berechnung der Mischungsenthalpie wurden die isothermen Gleichgewichtsmessungen von Sieg u.a. [55] sowie die isobaren Messungen von Kirschbaum u.a. [80] herangezogen. Die Verdampfungsenthalpie von 1,2-Dichloräthan wurde gemäß (9.44) mit den Daten nach [72] berechnet. Im Gegensatz zu dem Gemisch Benzol-n-Heptan zeigt das Gemisch Benzol-1,2-Dichloräthan eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit der Mischungsenthalpie von der Temperatur (siehe Bilder 11,13,15). Eine Berechnung der Differentialquotienten durch lineare Regression nach dem ersten Verfahren [(9.41)] wäre also zu ungenau.

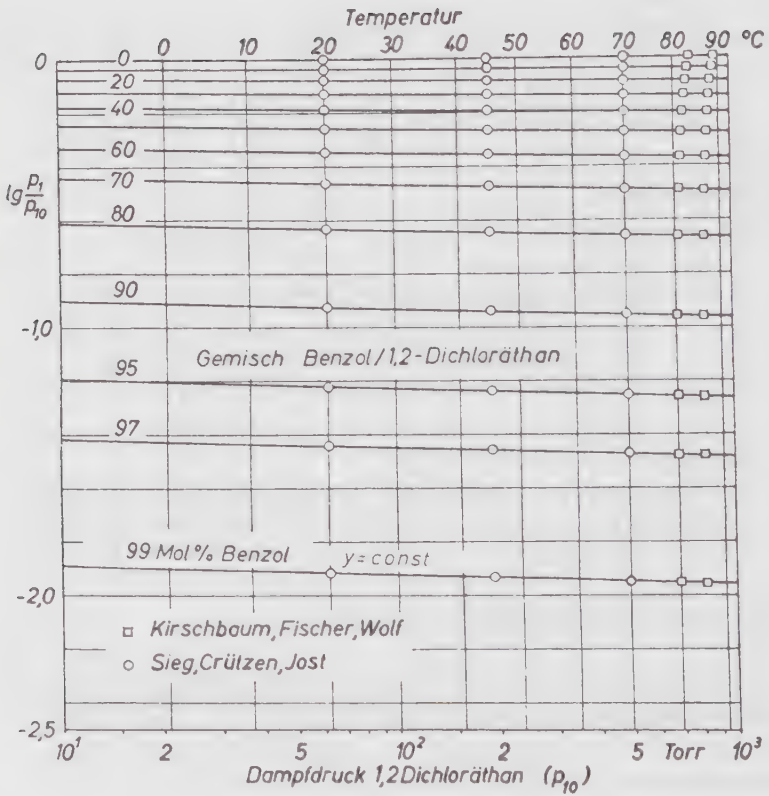


Bild 25 : Linien gleicher Dampfzusammensetzung im

$\lg \frac{p_1}{p_{10}}$, p_{10} -Diagramm

Die durch Interpolation schon verfeinerten Meßwerte ließen nach dem ersten Verfahren, das bezüglich ungenauer Gleichgewichtsmessungen ähnlich empfindlich ist wie die Aktivitätskoeffizienten, keinen sinnvollen Ausgleich durch ein Polynom zu. Dagegen führte das zweite Verfahren zum Erfolg (Bilder 25 bis 28). Auch die Temperaturabhängigkeit der Mischungsenthalpie wird im Rahmen der erzielten Genauigkeit richtig erfaßt.

Um den scheinbaren Widerspruch, daß das erste Verfahren zur Berechnung der Mischungsenthalpie versagt und das zweite brauchbare Ergebnisse liefert, zu klären, wurde die freie Zusatzenthalpie nach den Originalwerten von Sieg u.a. [55] einschließlich einer Realgaskorrektur nach dem Modell der idealen Gaslösung berechnet und graphisch aufgetragen (Bild 28). Wie auch Sieg u.a. erwähnen, hat jedoch die Realgaskorrektur keinen merklichen Einfluß auf das Ergebnis.

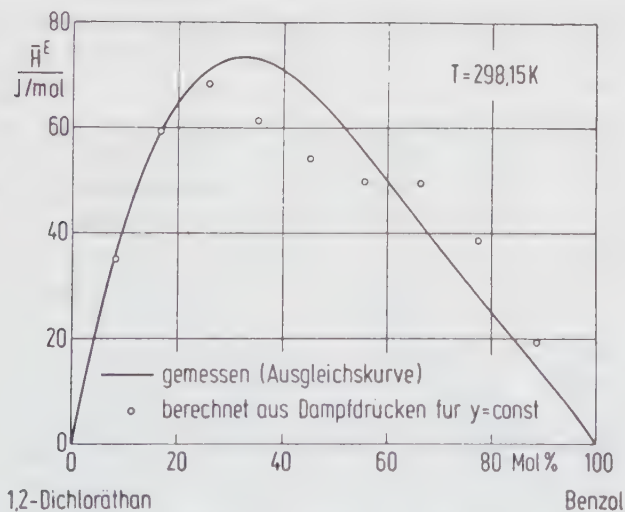


Bild 26: Vergleich von gerechneter und gemessener Mischungsenthalpie für das Gemisch Benzol-1,2-Dichloräthan bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

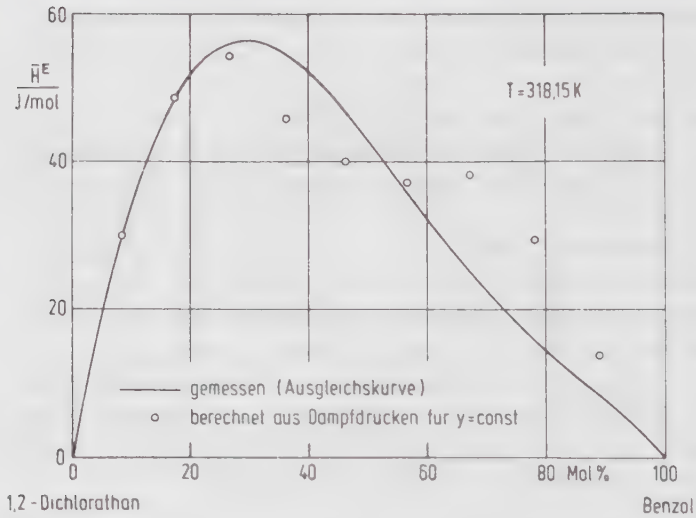


Bild 27: Vergleich von gerechneter und gemessener Mischungsenthalpie für das Gemisch Benzol-1,2-Dichloräthan bei 45 °C

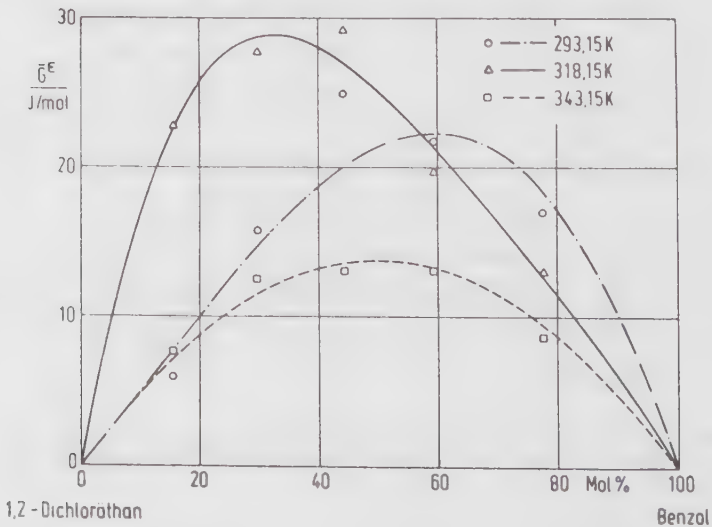


Bild 28: Freie Exzeßenthalpie des Gemisches Benzol-1,2-Dichloräthan nach den Meßwerten von Sieg u.a. [55]

Die aus den Meßwerten von Sieg u.a. berechneten $\bar{G}^E$ -Werte wurden durch Redlich-Kister Ansätze ausgeglichen (für 20 °C mit zwei Konstanten, für 45 °C mit drei Konstanten, für 70 °C mit einer Konstanten). Die Ausgleichskurven sind in Bild 28 eingetragen. Wie das Bild zeigt, sind die Messungen offensichtlich thermodynamisch inkonsistent. Denn da das Maximum der freien Exzeßenthalpie in der Mitte des Temperaturbereiches liegt, müßten die Mischungsenthalpien für 20 °C und 70 °C unterschiedliche Vorzeichen aufweisen. In der Umgebung von 45 °C müßte schon ein Nulldurchgang der Mischungsenthalpie zu beobachten sein. Eine derartige Schlußfolgerung kann jedoch aus den gemessenen Mischungsenthalpien (Bilder 11,13,15) nicht gezogen werden.

Sieg u.a. haben ihre offensichtlich zu ungenauen Meßwerte einer thermodynamischen Ausgleichsrechnung nach Redlich-Kister [81] unterzogen. Daß thermodynamisch inkonsistente Meßwerte jedoch nur durch eine gewisse Willkür "konsistent gemacht" werden können, zeigt sich in der Schlußfolgerung von Sieg u.a. [55]. Aufgrund ihrer Ausgleichsrechnung kommen Sieg u.a. zu dem Schluß, daß "die Temperaturabhängigkeit von $\bar{G}^E$ sehr nahe linear" sei. Abgesehen von dem eklatanten Widerspruch dieser Aussage zu Bild 28 würde das bedeuten, daß die Mischungsenthalpie nahezu unabhängig von der Temperatur sein müßte, was den Messungen der Mischungsenthalpie ziemlich widerspricht.

Bleibt die Frage zu klären, warum eine auf inkonsistenten Messungen beruhende Berechnung der Mischungsenthalpie Ergebnisse liefert, die den gemessenen Mischungsenthalpien sehr nahe kommen. Die erste Ursache liegt in der Interpolation der Gleichgewichtsmessungen, was schon zu einer gewissen Verfeinerung der Originalwerte führt. Diese Erklärung reicht jedoch nicht aus, denn dann hätte das erste Verfahren ebenfalls zum Erfolg führen müssen. Die zweite Ursache liegt in dem Umstand begründet, daß der Unterschied zwischen Dampfzusammensetzung und Flüssigkeitszusammensetzung im Gleichgewicht

bei diesem Gemisch sehr klein ist. Für alle Messungen von Sieg u.a. [55] gilt

$$0,09 < \frac{y-x}{y(1-y)} < 0,21$$

Und da sich auch die Dampfzusammensetzung für konstante Flüssigkeitszusammensetzung nur unwesentlich mit der Temperatur ändert, folgt aus (9.35), daß in diesem Fall der Einfluß der Dampfkonzentration beim zweiten Verfahren wesentlich geringer ist als beim ersten Verfahren, welches auf den Unterschied zwischen Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung als wesentliche Ursache für die oft mangelnde Konsistenz von Gleichgewichtsmessungen sehr empfindlich reagiert.

Die Ermittlung der Differentialquotienten nach (9.42) erlaubt also aufgrund weniger Gleichgewichtsdaten (in diesem Fall für nur fünf Temperaturen) die Berechnung von Mischungsenthalpien einer Größenordnung, die längst im Bereich des Fehlers liegt, der bei direkter Differentiation der Dampfdrücke oder der Aktivitätskoeffizienten auftreten würde.

10. Zusammenfassung

Es wurde ein Mischungskalorimeter nach dem Quecksilberverdrängungsprinzip mit Magnetrührer gebaut. Die Konzentration wird dabei besonders rationell und genau mit zwei Büretten volumetrisch bestimmt. Für die Temperaturmessung mittels Thermistoren in Brückenschaltung wurde eine ausführliche Optimierungsrechnung angestellt. Die Meßmethoden zur Messung positiver und negativer Mischungsenthalpien wurden anhand einer detaillierten Fehlerrechnung auf die erzielbare Genauigkeit hin untersucht.

Es wurden positive und negative Mischungsenthalpien von vier Testgemischen und eines weiteren Gemisches gemessen, dessen Komponenten Substanzen für andere Testgemische darstellen.

Die Meßwerte wurden nach Redlich-Kister ausgeglichen. Die Koeffizienten des Redlich-Kister-Ansatzes wurden dann umgerechnet in die Koeffizienten eines ähnlichen Ansatzes, dessen erste drei Koeffizienten besonders charakteristische Eigenschaften der Ausgleichsfunktion wiedergeben. Umgekehrt ist es mit diesem Ansatz möglich, durch Ermittlung dieser Eigenschaften aus der Zeichnung die Ausgleichsrechnung für ein Polynom vierten Grades zu reduzieren auf die Berechnung des vierten und fünften Koeffizienten mittels linearer Regression, was auf einem Taschenrechner möglich ist.

Für die Berechnung der Mischungsenthalpie aus Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtsmessungen wurden besonders rationelle Verfahren theoretisch abgeleitet, die eine brauchbare Abschätzung der Mischungsenthalpie aufgrund weniger Daten dann noch zulassen, wenn die direkte Differentiation der freien Zusatzenthalpie oder der Dampfdrücke aussichtslos ist. Die Verfahren erlauben die Berechnung der Mischungsenthalpie auch am Rande oder außerhalb des Temperaturbereiches, für welchen Gleichgewichtsmessungen vorliegen. Die Rechnung wurde durchgeführt für die Gemische Benzol-n-Heptan und Benzol-1,2-Dichloräthan. Dabei ließ sich auch zeigen, daß für eines der beiden Verfahren unter gewissen Umständen sogar beschränkt konsistente Meßwerte herangezogen werden können.

Der Vergleich zwischen den gerechneten Mischungsenthalpien und den eigenen Meßwerten erlaubt den Schluß, daß die direkte Messung von Mischungsenthalpien durch das Messen von Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichten nur dann ersetzt werden kann, wenn die Gleichgewichtsmessungen einerseits vollständig und sehr genau sind und sich andererseits über den gesamten Konzentrationsbereich und einen weiten Temperaturbereich erstrecken. Das Messen von Mischungsenthalpien empfiehlt sich aber in jedem Fall, weil damit die thermodynamische Konsistenz von Gleichgewichtsmessungen im Gegensatz zu manch anderen "Konsistenztests" eindeutig überprüfbar ist.

Anhang

Mathematischer Zusammenhang zwischen dem Redlich-Kister-Ansatz und dem Ansatz (7.12) zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit von Exzeßfunktionen

Der Redlich-Kister-Ansatz (7.5) lautet für N Koeffizienten

$$\frac{\bar{F}^E}{x(1-x)} = \sum_{i=0}^{N-1} A_i (1-2x)^i \quad (A1)$$

Der Ansatz (7.12) lautet für N Koeffizienten

$$\frac{\bar{F}^E}{x(1-x)} = \sum_{i=0}^1 B_i (1-2x)^{i-4} x(1-x) \sum_{i=2}^{N-1} B_i (1-2x)^{i-2} \quad (A2)$$

Mit

$$4x^2 - 4x = (1-2x)^2 - 1$$

folgt aus (A2)

$$\begin{aligned} \frac{\bar{F}^E}{x(1-x)} &= \sum_{i=0}^1 B_i (1-2x)^i + \sum_{i=2}^{N-1} B_i (1-2x)^i - \sum_{i=2}^{N-1} B_i (1-2x)^{i-2} \\ &= \sum_{i=0}^{N-1} B_i (1-2x)^i - \sum_{i=0}^{N-3} B_{i+2} (1-2x)^i \\ &= \sum_{i=0}^{N-3} (B_i - B_{i+2}) (1-2x)^i + B_{N-2} (1-2x)^{N-2} + B_{N-1} (1-2x)^{N-1} \end{aligned} \quad (A3)$$

Sollen die beiden Ansätze (A1) und (A3) identisch sein, dann gilt

$$\begin{aligned} &\sum_{i=0}^{N-3} A_i (1-2x)^i + A_{N-2} (1-2x)^{N-2} + A_{N-1} (1-2x)^{N-1} \\ &= \sum_{i=0}^{N-3} (B_i - B_{i+2}) (1-2x)^i + B_{N-2} (1-2x)^{N-2} + B_{N-1} (1-2x)^{N-1} \end{aligned} \quad (A4)$$

Da die Identität für beliebige Konzentrationen x zwischen 0 und 1 erfüllt sein soll, folgt aus dem Koeffizientenvergleich für den N -ten Koeffizienten

$$A_{N-1} = B_{N-1}$$

womit sich die Gleichung (A4) reduziert auf

$$\sum_{i=0}^{N-3} A_i (1-2x)^i + A_{N-2} (1-2x)^{N-2} = \sum_{i=0}^{N-3} (B_i - B_{i+2}) (1-2x)^i + B_{N-2} (1-2x)^{N-2} \quad (A5)$$

Der Koeffizientenvergleich für den $(N-1)$ -ten Koeffizienten ergibt

$$A_{N-2} = B_{N-2}$$

womit aus (A5) folgt

$$\sum_{i=0}^{N-3} (B_{i+2} + A_i - B_i) (1-2x)^i = 0 \quad (A6)$$

Die Gleichung (A6) ist für beliebige Konzentrationen x zwischen 0 und 1 nur erfüllt, wenn allgemein gilt

$$B_i = B_{i+2} + A_i \quad (A7)$$

Das Bildungsgesetz (A7) für die Umrechnung der Koeffizienten des Redlich-Kister-Ansatzes in die Koeffizienten des Ansatzes (7.12) führt unmittelbar zu den Summenformeln (7.13).

Literaturverzeichnis

- [1] BELOUSOV, V.P., MORACHEVSKII, A.G.: Mischungswärmen von Flüssigkeiten (russ.). Verlag Khimiya, Leningrad, 1970
- [2] CALVET, E.: Sur le mécanisme de la dissolution étudié au microcalorimètre. Mémorial des services chimiques (Paris), 32 (1945), 168-172
- [3] MRAZEK, R.V., VAN NESS, H.C.: Heats of Mixing: Alcoholic-Aromatic Binary Systems at 25°, 35°, and 45°C. AIChE J. 7 (1961) 2, 190-195
- [4] STOKES, R.H., MARSH, K.N., TOMLINS, R.P.: An isothermal displacement calorimeter for endothermic enthalpies of mixing. J. Chem. Thermodynamics 1 (1969), 211-221
- [5] BECKER, F., KIEFER, M.: Kontinuierliche Bestimmung von Mischungswärmen durch isotherme Enthalpietitrations. Z. Naturforschung, 24a (1969) 1, 7-17
- [6] BOŠNJAKOVIĆ, F., GRUMBT, J.A.: Wärmehalt flüssiger Äthylalkohol-Wasser-Gemische. Forschung Ingenieurwesen 2A (1931) 12, 421-428
- [7] STOESSER, P.R., GILL, S.J.: Precision Flow-Microcalorimeter. Rev. Sci. Instr. 38 (1967) 3, 422-425
- [8] MONK, P., WADSÖ, I.: A flow Micro-Reaction Calorimeter. Acta Chem. Scand. 22 (1968) 6, 1842-1852
- [9] PICKER, P., JOLICOEUR, C., DESNOYERS, J.E.: Steady state and composition scanning differential flow microcalorimeters. J. Chem. Thermodynamics 1 (1969), 469-483
- [10] HARSTED, B.S., THOMSON, E.S.: Excess enthalpies from flow microcalorimetry 1. Exper. method. J. Chem. Thermodynamics 6 (1974), 549-555
- [11] PICKER, P.: New concepts in design and applications of flow microcalorimetry. Canad. Research & Develop. (1974) 1, 11-16
- [12] GROLIER, J.-P.E., BENSON, G.C., PICKER, P.: Enthalpies of mixing of organic liquids measured

directly as a function of composition by means of scanning dynamic flow microcalorimetry.
J. Chem. Thermodynamics 7 (1975), 89-95

- [13] TANAKA, R., D'ARCY, P.J., BENSON, G.C.: Application of a flow microcalorimeter to determine the excess enthalpies of binary mixtures of non-electrolytes.
Thermochimica Acta 11 (1975), 163-175
- [14] WINTERHALTER, D.R.: An isothermal dilution calorimeter for heats of mixing.
Diss. am Rensselaer Polytechn. Inst., New York, 1965
- [15] HAHN, H.: Thermistoren.
R.v. Deckers Verlag Hamburg 1965
- [16] SCHWERTPFEGER, W., GRASSHOF, G.: Elektrische Meßtechnik I.
C.F. Wintersche Verlagsbuchhandlung, Füssen, 6. Aufl., 1958
- [17] FRANK, E.: Electrical Measurement Analysis.
Mc Graw-Hill Book, New York, 1959
- [18] VDI-WÄRMEATLAS, 2. Aufl., 1974
- [19] WEST, E.D.: The effect of a temperature gradient on calorimetric measurements in thermochemistry and in kinetics in solution.
Diss. an der University of Maryland, 1969
- [20] WEBER, H.: Neue kalorimetrische Meßmethode.
Vortrag auf dem Thermodynamik-Kolloquium der Fachgruppe Energietechnik des VDI, Bad Reichenhall, 1971
- [21] KORTÜM, G., BUCHHOLZ-MEISENHEIMER, H.: Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten.
Springer-Verlag, Berlin, 1952
- [22] SCHUBERTH, H.: Thermodynamische Grundlagen der Destillation und Extraktion I.
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1972
- [23] JOST, W., RÖCK, H.: A convenient method for the evaluation of vapour-liquid equilibria of binary mixtures.
Chem. Engng. Sci. 3 (1954), 17-25

- [24] KLAUS, R.L., VAN NESS, H.C.: The orthogonal polynomial representation of thermodynamic excess functions.
Chem. Engng. Progr. Symp. Ser., Vol.63, No. 81 (1967), 88-104
- [25] KLAUS, R.L., VAN NESS, H.C.: An Extension of the Spline Fit Technique and Applications to Thermodynamic Data.
AIChE J. 13 (1967) 6, 1132-1136
- [26] BALE, C.W., PELTON, A.D.: Mathematical Representation of Thermodynamic Properties in Binary Systems and Solution of Gibbs-Duhem Equation.
Metallurgical Transactions 5 (1974), 2323-2337
- [27] REDLICH, O., KISTER, A.T.: Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions.
Ind. Engng. Chem. 40 (1948), 345-348
- [28] KÖPSEL, R.: Ausgewählte rechnerische Methoden der Verfahrenstechnik.
Akademie-Verlag, Berlin, 1974
- [29] SCHUBERT, E.: Mathematischer Zusammenhang zwischen Wilson- und NRTL-Gleichung.
Chem. Engng. Sci. 28 (1973), 1765-1766
- [30] WILSON, M.: Vapor-Liquid Equilibrium XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing.
J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964), 127-130
- [31] ROWLINSON, J.S.: Liquids and liquid mixtures.
2. ed., Butterworth & Co, London, 1969
- [32] RENON, R., PRAUSNITZ, J.M.: Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures.
AIChE J. 14 (1968) 1, 135-144
- [33] HIRANUMA, M.: How to choose the third parameter in Wilson's equation.
J. Chem. Engng. Japan 8 (1975) 2, 162-163
- [34] NAGATA, I., YAMADA, T.: Correlation and Prediction of Heats of Mixing of Liquid Mixtures.
Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 11 (1972) 4, 574-578

- [35] MARQUARDT, D.W.: An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. J. Soc. Indust. Appl. Math. 11 (1963) 2, 431-441
- [36] TIMMERMANS, J.: Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. Vol. 1, Elsevier Publ. Comp., New York, 1950
- [37] TIMMERMANS, J.: Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. Vol. 2, Elsevier Publ. Comp., New York, 1965
- [38] PERRY, J.H. (Herausgeber): Chemical Engineers' Handbook. 4. Aufl., Mc Graw Hill Book, New York, 1963
- [39] HALES, J.L., TOWNSEND, R.: Liquid densities from 293 to 490 K of nine aromatic hydrocarbons. J. Chem. Thermodynamics 4 (1972) 5, 763-772
- [40] NAYAR, S., KUDCHADKER, A.P.: Densities of Some Organic Substances. J. Chem. Engng. Data 18 (1973) 4, 356-357
- [41] BURLEW, J.S.: III. Heat Capacity of Benzene and of Toluene from 8°C to the Boiling Point. J. Am. Chem. Soc. 62 (1940), 696-700
- [42] RASTORGUEV, Yu.L., GANIEV, Yu.A.: Untersuchung der Wärmekapazität ausgewählter Lösungsmittel (russ.). Neft i gaz 10 (1967) 1, 79-82
- [43] RASTORGUEV, Yu.L., GRIGOREV, B.A., YANIN, G.S.: Experimentelle Bestimmung der Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck aromatischer Kohlenwasserstoffe. Neft i gaz 18 (1975) 4, 73-77
- [44] SCOTT, D.W., GUTHRIE, G.B., MESSERLY, J.F., TODD, S.S., BERG, W.T., HOSSENLOPP, I.A., McCULLOUGH, J.P.: Toluene: Thermodynamic properties, molecular vibrations, and internal rotation. J. Phys. Chem. 66 (1962) 5, 911-914
- [45] HWA, S.C.P., ZIEGLER, W.T.: Temperature Dependence of Excess Thermodynamic Properties of Ethanol-Methylcyclohexane and Ethanol-

Toluene Systems.

J. Phys. Chem. 70 (1966) 8, 2573-2593

- [46] SHAH, V.D., DONELLY, H.G.: Complete experimental data for the iso-propanol-toluene enthalpy-composition diagram.
Chem. Engng. Progr. Symp. Ser., Vol. 63, No. 81 (1967), 105-120
- [47] HOLZHAUER, J.K.: The temperature dependence of excess thermodynamic properties of n-heptane-toluene and methylcyclohexane-toluene systems.
Diss. am Georgia Inst. of Techn., 1970
- [48] PITZER, K.S.: The Heat Capacities, Heats of Transition and Fusion, and Entropies of Ethylene Dichloride and Ethylene Dibromide.
J. Am. Chem. Soc. 62 (1940), 331-335
- [49] SCOTT, R.B., BRICKWEDDE, F.G.: Thermodynamic properties of solid and liquid Ethylbenzene from 0° to 300° K.
J. Res. Nat. Bur. Stand. 35 (1945), 501-504
- [50] SCHNAIBLE, H.W., VAN NESS, H.C., SMITH, J.M.: Heats of Mixing of Liquids.
AIChE J. 3 (1957) 2, 147-152
- [51] LUNDBERG, G.W.: Thermodynamics of Solutions XI. Heats of Mixing of Hydrocarbons.
J. Chem. Engng. Data 9 (1964) 2, 193-198
- [52] LU, B.C.-Y., JONES, H.K.DeQ.: Extrapolation of Ternary Excess Thermodynamic Properties.
Canad. J. Chem. Engng. 44 (1966) 5, 251-254
- [53] LETCHER, T.M., BAYLES, J.W.: Thermodynamics of Some Binary Liquid Mixtures Containing Aliphatic Amines.
J. Chem. Engng. Data 16 (1971) 3, 266-271
- [54] HAMMERL, I., RÄTZSCH, M.T.: Mischungsenthalpien von n-Paraffinen mit Aromaten.
Wiss. Z. TH Chem. Leuna-Merseburg 15 (1973) 3, 175-178
- [55] SIEG, L., CRÜTZEN, J.L., JOST, W.: Zur Thermodynamik von Mischphasen IX. Über das Verdampfungsgleichgewicht Benzol-1-2-Dichloräthan.
Z. Phys. Chemie A 198 (1951) 5/6, 263-269

- [56] BAUD, M.E.: Analyse thermique des mélanges binaires.
Mém. soc. chim., 4.Sér., T.17 (1915), 329-345
- [57] CHEESMAN, G.H., WHITAKER, A.M.B.: The determination of
heats of mixing.
Proc. Roy. Soc. A 212 (1952), 406-425
- [58] KORVEZEE, A.E., RUITER, L.H., STUYTS, A.L.: The heats of
mixing in the system benzene-ethylene
dichloride.
Rec. trav. chim. 72 (1953), 462-464
- [59] RUITER, L.H.: Some thermodynamic properties of the
system benzene-1,2-dichloroethane. Part I.
The heats of mixing.
Rec. trav. chim. 74 (1955), 1131-1159
- [60] BROWN, I., FOCK, W.: Heats of mixing of alcohol solutions.
Austr. J. Chem. 8 (1955), 361-369
- [61] OTTERSTEDT, J.-E.A., MISSEN, R.W.: Heats of Mixing for
Some Benzene Solutions.
J. Chem. Eng. Data 11 (1966) 3, 360-361
- [62] CANNING, J., CHEESMAN, G.H.: Heats of Mixing of Liquids.
J. Chem. Soc. London (1955), 1230-1233
- [63] AMAYA, K.: II. The Measurement of the Heats of
Mixing for Binary Systems of Polar and
Non-polar Liquids.
Bull. Chem. Soc. Japan 34 (1961) 9, 1278-1285
- [64] BHATTACHARYYA, S.N., ANANTARAMAN, A.V., PALIT, S.R.:
Weak dipolar interactions in solutions.
System: Benzene + chlorobenzene and
toluene + chlorobenzene.
Physica 28 (1962), 638-643
- [65] BECKER, F., SCHMAHL, N.G., PFLUG, H.D.: Die thermome-
trische Titration als Methode zur Be-
stimmung von Mischungswärmen.
Z. Phys. Chemie, NF, 39 (1963), 306-321
- [66] HARSTED, B.S., THOMSON, E.S.: Excess enthalpies from
flow microcalorimetry 3. Excess enthalpies
for binary liquid mixtures.
J. Chem. Thermodynamics 7 (1975), 369-376
- [67] RECKO, W.M., SADOWSKA, K.W.: Weak Dipolar Interactions.
Heat of Mixing and Excess Volumes of
Systems Formed by Halogen and Alkyl
Derivates of Benzene.
Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. sci. chim. 17
(1969) 5, 307-310

- [68] STORONKIN, A.: Über die Gleichgewichtsbedingungen in Zweiphasensystemen.
Acta physicochimica USSR Moskow 13(1940), 505-530
- [69] OTHMER, D.F.: Correlating Vapor Pressure and Latent Heat Data. A New Plot.
Ind. Eng. Chem. 32 (1940) 6, 841-856
- [70] OTHMER, D.F., WHITE, R.E.: Correlating Gas Solubilities and Partial Pressure Data.
Ind. Eng. Chem. 34 (1942) 8, 952-959
- [71] OTHMER, D.F., GILMONT, R.: Correlating Vapor Compositions and Related Properties of Solutions.
Ind. Eng. Chem. 36 (1944) 9, 858-865
- [72] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE: API-Project 44. Selected Values of Properties and Related Compounds. Tables 1a bis 144a.
Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, 1944 bis 1952
- [73] LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2.TEIL, BANDTEIL A: Gleichgewichte Dampf-Kondensat und osmotische Phänomene.
Springer-Verlag, Berlin, 1960
- [74] WERNER, G., SCHUBERTH, H.: Das Phasengleichgewicht flüssig - flüssig des Systems Benzol/n-Heptan/Acetonitril sowie die Phasengleichgewichte dampfförmig - flüssig der entsprechenden binären Systeme bei 20,0 °C.
J. prakt. Chem., 4. Reihe, 31 (1966) 5-6, 225-336
- [75] HARRIS, K.R., DUNLOP, P.J.: Vapour pressures and excess Gibbs energies of mixtures of benzene with chlorobenzene, n-hexane, and n-heptane at 25 °C.
J. Chem. Thermodynamics 2 (1970), 805-811
- [76] PALMER, D.A., SMITH, B.D.: Thermodynamic Excess Property Measurements for Acetonitrile-Benzene-n-Heptane System at 45 °C.
J. Chem. Eng. Data 17 (1972) 1, 71-76
- [77] FU, S.J., LU, B.C.-Y.: Binary Vapour-Liquid Equilibria
J. Appl. Chem. 16 (1966), 324-326

- [78] SIEG, L.: Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte in binären Systemen von Kohlenwasserstoffen verschiedenen Typs.
Chemie-Ing.-Techn. 22 (1950) 15, 322-326
- [79] HLOUŠEK, K., HÁLA, E.: Liquid-Vapour-Equilibrium. XLIII. The System Benzene-n-Heptane at 720, 740 and 760 mm Hg.
Coll. Czech. Chem. Commun. 35 (1970), 1030-1040
- [80] KIRSCHBAUM, E., FISCHER, H., WOLF, D.: Wirkung und Belastbarkeit einer Rektifizierkolonne großer Bodenzahl bei hohen und niedrigen Konzentrationen des Gemisches Benzol/Äthylenchlorid.
Chemie-Ing.-Techn. 34 (1962) 6, 423-429
- [81] REDLICH, O., KISTER, A.T.: x-y-t Relations in a Binary System.
Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 2, 341-345

Lebenslauf

Erwin Münsch

am 10. Dezember 1943	geboren in Leutkirch im Allgäu
Sept. 1950 - April 1954	Volksschule Leutkirch
Mai 1954 - April 1960	Progymnasium Leutkirch
April 1960 - Febr. 1963	Gymnasium Wangen (mathematisch - naturwissenschaftlicher Zweig)
	Reifeprüfung: 20. Febr. 1963
April 1963 - Juli 1963	Vorpraktikum bei der Zahnradfabrik Friedrichshafen AG, der Metallbear- beitung Friedrichshafen und den Zeppelin-Metallwerken in Friedrichs- hafen
Aug. 1963 - Okt. 1963	Vorpraktikum bei Max Stehle, Konstruk- tionsbüro in Weingarten
Nov. 1963 - Juni 1969	Maschinenbaustudium an der Universität Stuttgart
	Diplomvorprüfung: 15. Okt. 1965
	Diplomhauptprüfung: 24. Juni 1969
März/April 1964	Vorpraktikum bei Fritz Stoz, Eisen- gießerei in Weingarten
Aug./Sept. 1966	Fachpraktikum bei Lever S.A. in Forest-Bruxelles/Belgien
Juli/Sept. 1967	Fachpraktikum bei Daimler-Benz AG. in Stuttgart-Untertürkheim
Aug. 1969 - März 1973	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart
seit April 1973	wissenschaftlicher Assistent am Lehr- stuhl Thermodynamik im Institut für Thermo- und Fluidodynamik der Ruhr- Universität Bochum

